

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

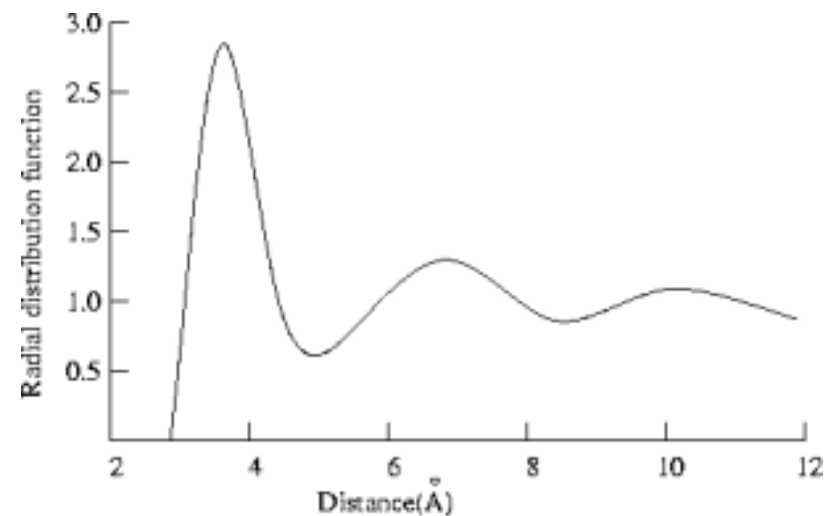
Bref rappel du dernier cours...

- Définition des fonctions de densité de k particules :

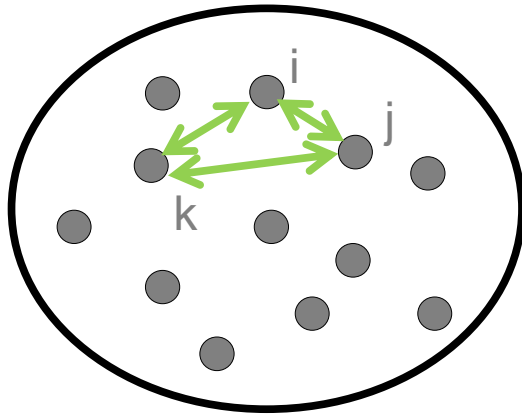
$$\rho_N^{(k)}(\vec{r}^k) = \frac{N!}{(N-k)!} \mathcal{P}_N^{(k)}(\vec{r}^k)$$

$$\mathcal{P}_N^{(k)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k) d\vec{r}^k = \frac{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_k \iint \exp\left(-\beta \mathcal{V}(\vec{r}^N)\right) d\vec{r}_{k+1} \dots d\vec{r}_N}{Z_N}$$

- Mesure de la probabilité de trouver k particules dans une « configuration » donnée
 - Caractérise la structuration du système
- Fonction de distribution radiale $g(r)$:
 - Définie à partir de $\rho_N^{(2)}(\vec{r}^2)$
 - Permet (entre autres) de distinguer les discriminer les états de la matière
- Objectif de cette partie : faire le lien entre structure et thermodynamique



III-1) Potentiels de paires



$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \sum_i u_i(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

Degrés de liberté
intramoléculaires

Termes à 2 corps

Termes à 3 corps

- Termes à 2 corps :

- Potentiels de paires
- Exemples : potentiels Coulombiens, potentiels Lennard-Jones

$$u_{\text{coul}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

- Approximation de potentiels de paires :

$$u_{\text{LJ}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

- Pour un fluide homogène : toutes les interactions sont identiques ($u_{ij} = u$)

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_i \sum_{j>i} u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

III-2) Energie interne

- Energie interne :

- $U = \langle \mathcal{K} + \mathcal{V} \rangle = \langle \mathcal{K} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle$

- Partie cinétique : $\langle \mathcal{K} \rangle = \frac{3Nk_B T}{2}$

- Partie configurationnelle (potentielle) :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{1}{Z_N} \iint d\vec{r}^N \mathcal{V}(\vec{r}^N) e^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}}$$

- Hypothèse de potentiels de paires :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \sum_i \sum_{j>i} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \frac{e^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}}}{Z_N}$$

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

- Les termes sont identiques pour chaque couple (i, j) :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}}}{Z_N}$$

III-2) Energie interne

- Isolement des variables \vec{r}_1 et \vec{r}_2 :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}}}{Z_N}$$

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{1}{2} \iint u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left(\underbrace{N(N-1) \iint d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \frac{e^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}}}{Z_N}}_{\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \right)$$

$$\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Fonction de densité de 2 particules

- Introduction de la fonction de distribution de paires :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{\rho^2}{2} \iint u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Changement de variables

- Fluide homogène et isotrope : $\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{\rho^2 V}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr$

III-3) Fonction de distribution radiale et grandeurs thermodynamiques

- Lien entre énergie interne (potentielle) et fonction de distribution radiale :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{\rho^2 V}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

- On peut aussi déterminer des relations entre les autres grandeurs thermodynamiques et la fonction de distribution radiale :

$$p = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty g(r) r \frac{du}{dr} 4\pi r^2 dr$$

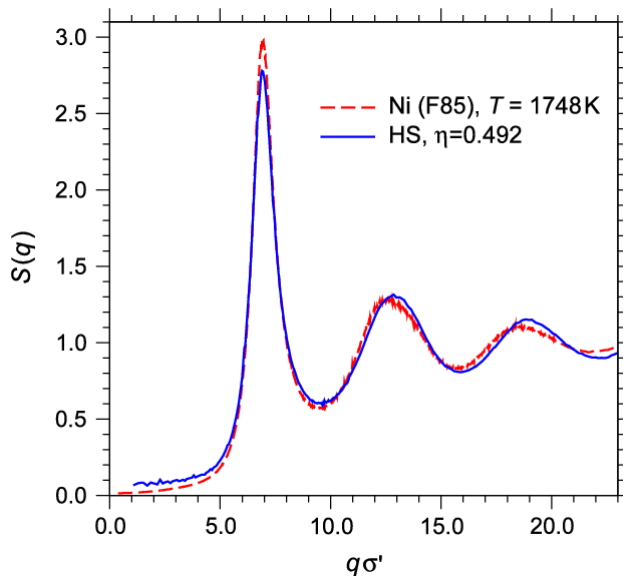
Terme correctif au GP :
toujours négatif pour
des potentiels attractifs

- Plutôt que de déterminer Z_N , il suffit de connaître :
 - L'expression du potentiel de paires $u(r)$
 - La fonction de distribution radiale $g(r)$
- Problème : on ne connaît pas $g(r)$...

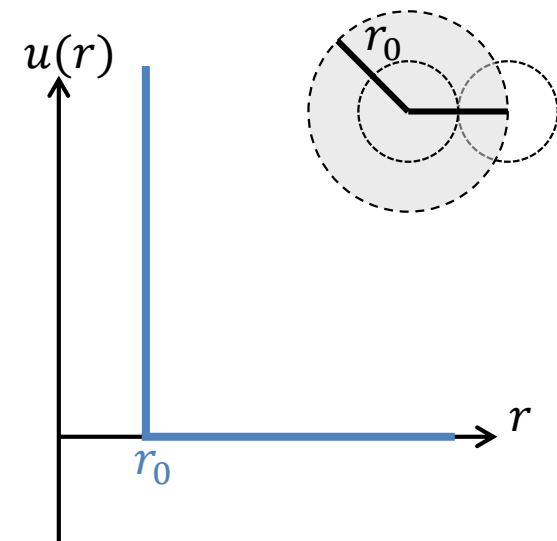
III-4) Théorie des perturbations en thermodynamique

- La fonction de distribution radiale d'un fluide de sphères dures est en général assez proche de celle d'un fluide réel

Facteurs de structure



Potentiel de sphères dures



From Zykova-Timan et al., J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 464102

- On peut alors considérer le potentiel attractif comme une perturbation du potentiel de sphères dures :

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \mathcal{V}_0(\vec{r}^N) + \mathcal{V}_1(\vec{r}^N)$$

Potentiel total
Potentiel de réf (HS)
Potentiel attractif perturbatif

III-4) Théorie des perturbations en thermodynamique

- Energie libre du système :

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp \left(-\beta \mathcal{H} \left(\vec{r}^N, \vec{p}^N \right) \right) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \right)$$

- Ecart avec le système de référence (potentiel U_0) :

$$\Delta F = F - F_0 = -k_B T \ln \frac{Q}{Q_0} = -k_B T \ln \frac{Z_N}{Z_0}$$

$$\mathcal{V} \left(\vec{r}^N \right) = \mathcal{V}_0 \left(\vec{r}^N \right) + \mathcal{V}_1 \left(\vec{r}^N \right)$$

- Rapport des fonctions de partition :

$$\frac{Z_N}{Z_0} = \frac{\iint \exp \left(-\beta \mathcal{V} \left(\vec{r}^N \right) \right) d\vec{r}^N}{\iint \exp \left(-\beta \mathcal{V}_0 \left(\vec{r}^N \right) \right) d\vec{r}^N} = \frac{\iint \exp \left(-\beta \mathcal{V}_0 \left(\vec{r}^N \right) \right) \exp \left(-\beta \mathcal{V}_1 \left(\vec{r}^N \right) \right) d\vec{r}^N}{\iint \exp \left(-\beta \mathcal{V}_0 \left(\vec{r}^N \right) \right) d\vec{r}^N}$$

$$\frac{Z_N}{Z_0} = \iint \frac{\exp \left(-\beta \mathcal{V}_0 \left(\vec{r}^N \right) \right)}{Z_0} \exp \left(-\beta \mathcal{V}_1 \left(\vec{r}^N \right) \right) d\vec{r}^N = \langle \exp(-\beta \mathcal{V}_1) \rangle_0$$

$$\mathcal{P}_0 \left(\vec{r}^N \right)$$

III-4) Théorie des perturbations en thermodynamique

- Ecart avec le système de référence (potentiel \mathcal{V}_0) :

$$\Delta F = F - F_0 = -k_B T \ln \frac{Q}{Q_0} = -k_B T \ln \frac{Z_N}{Z_0} \quad \frac{Z_N}{Z_0} = \langle \exp(-\beta \mathcal{V}_1) \rangle_0$$

- On a donc :

$$F = F_0 - k_B T \ln \langle \exp(-\beta \mathcal{V}_1) \rangle_0$$

- \mathcal{V}_1 considéré comme une perturbation, donc on fait un DL de l'exponentielle :

$$F = F_0 + \langle \mathcal{V}_1 \rangle_0 - \frac{\beta}{2} (\langle \mathcal{V}_1^2 \rangle_0 - \langle \mathcal{V}_1 \rangle_0^2) + \frac{\beta^2}{6} (\langle \mathcal{V}_1^3 \rangle_0 - 3\langle \mathcal{V}_1^2 \rangle_0 \langle \mathcal{V}_1 \rangle_0 + 2\langle \mathcal{V}_1 \rangle_0^3) + \dots$$

Termes d'ordre supérieur (« à négliger » ou pas)

$$\langle \mathcal{V}_1 \rangle_0 = \frac{\rho^2 V}{2} \int_0^\infty u_1(r) g_0(r) 4\pi r^2 dr$$

Fonction de distribution radiale du système de référence (HS par exemple)

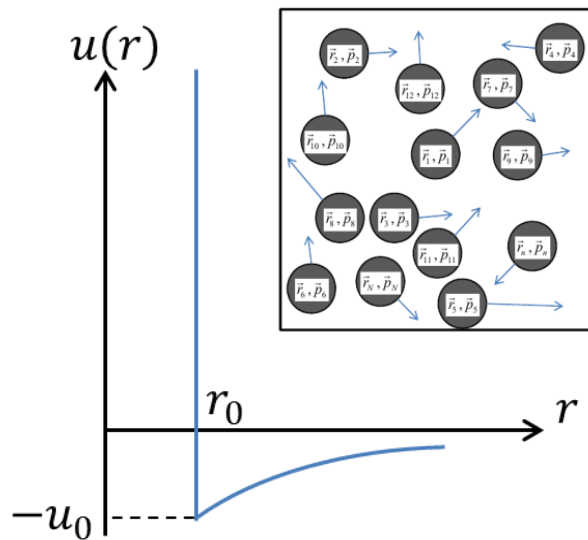
- Une fois qu'on a F , on peut déterminer toutes les autres grandeurs thermodynamiques

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

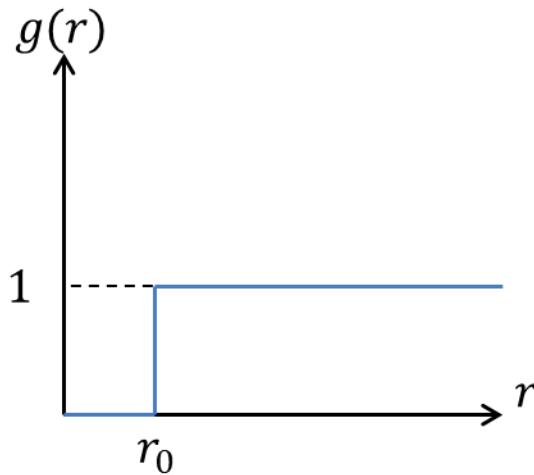
IV-1) Modèle d'interaction - Fluide de van der Waals



- Modèle d'interaction :

- Perturbation d'un fluide homogène de sphères dures
- Potentiel de paires :

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r \geq r_0 \end{cases}$$



- Modèle de fonction de distribution radiale pour le fluide de sphères dures :

$$g(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ 1, & r \geq r_0 \end{cases}$$

IV-1) Fluide de van der Waals – Fonction de partition

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

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

- Approximation de champ moyen :

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \sum_i \sum_{j>i} u(\vec{r}_{ij}) = \sum_i \bar{u}(\vec{r}_i)$$

- Fluide homogène : $\bar{u}(\vec{r}_i)$ indépendant de \vec{r}_i

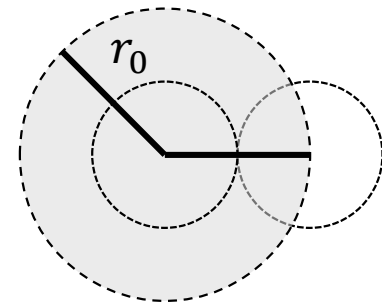
$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \sum_i \bar{u}(\vec{r}_i) = N\bar{u}$$

- Intégrale configurationnelle :

$$Z_N = \iiint \exp\left(-\frac{N\bar{u}}{k_B T}\right) d\vec{r}^N = \exp\left(-\frac{N\bar{u}}{k_B T}\right) \underbrace{\iiint d\vec{r}^N}_{(V - V_{ex})^N}$$

- Fonction de partition :

$$Q(N, V, T) = \frac{(V - V_{ex})^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp\left(-\frac{N\bar{u}}{k_B T}\right)$$



IV-2) Equation d'état de van der Waals

- Calcul de la pression :

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{Nk_B T}{V - V_{ex}} - N \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial V} \right)_{N,T}$$

- Après réarrangement :

$$\left(p + N \frac{\partial \bar{u}}{\partial V} \right) (V - V_{ex}) = Nk_B T$$

- Il reste à évaluer \bar{u} et V_{ex}

IV-2) Equation d'état de van der Waals

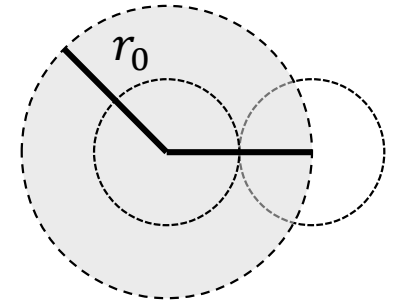
- Estimation du volume exclu V_{ex} :

- Volume inaccessible à une particule à cause d'une autre : $(4\pi r_0^3)/3$

- $N(N - 1)/2$ paires de particules :

$$V_{ex,tot} = \frac{N(N - 1)}{2} \times \frac{4\pi r_0^3}{3} \simeq N^2 \times \frac{2\pi r_0^3}{2} = NV_{ex}$$

- Volume exclu pour une particule : $V_{ex} = N \frac{2\pi r_0^3}{3} = Nb$



- Estimation de \bar{u} :

- Utilisation de la relation entre $\langle \mathcal{V} \rangle$ et $g(r)$:

$$\bar{u} = \frac{\langle \mathcal{V} \rangle}{N} = \frac{\rho^2 V}{2N} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr = \rho \times \frac{1}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr = -\rho a$$

- Modèle de fonction de distribution radiale :

$$g(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ 1, & r \geq r_0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow a = -\frac{1}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr = -\frac{1}{2} \int_{r_0}^\infty -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi r_0^3}{3} u_0 = bu_0$$

IV-2) Equation d'état de van der Waals

- En réintroduisant les expressions de \bar{u} et V_{ex} , on retrouve l'équation d'état de van der Waals :

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T$$

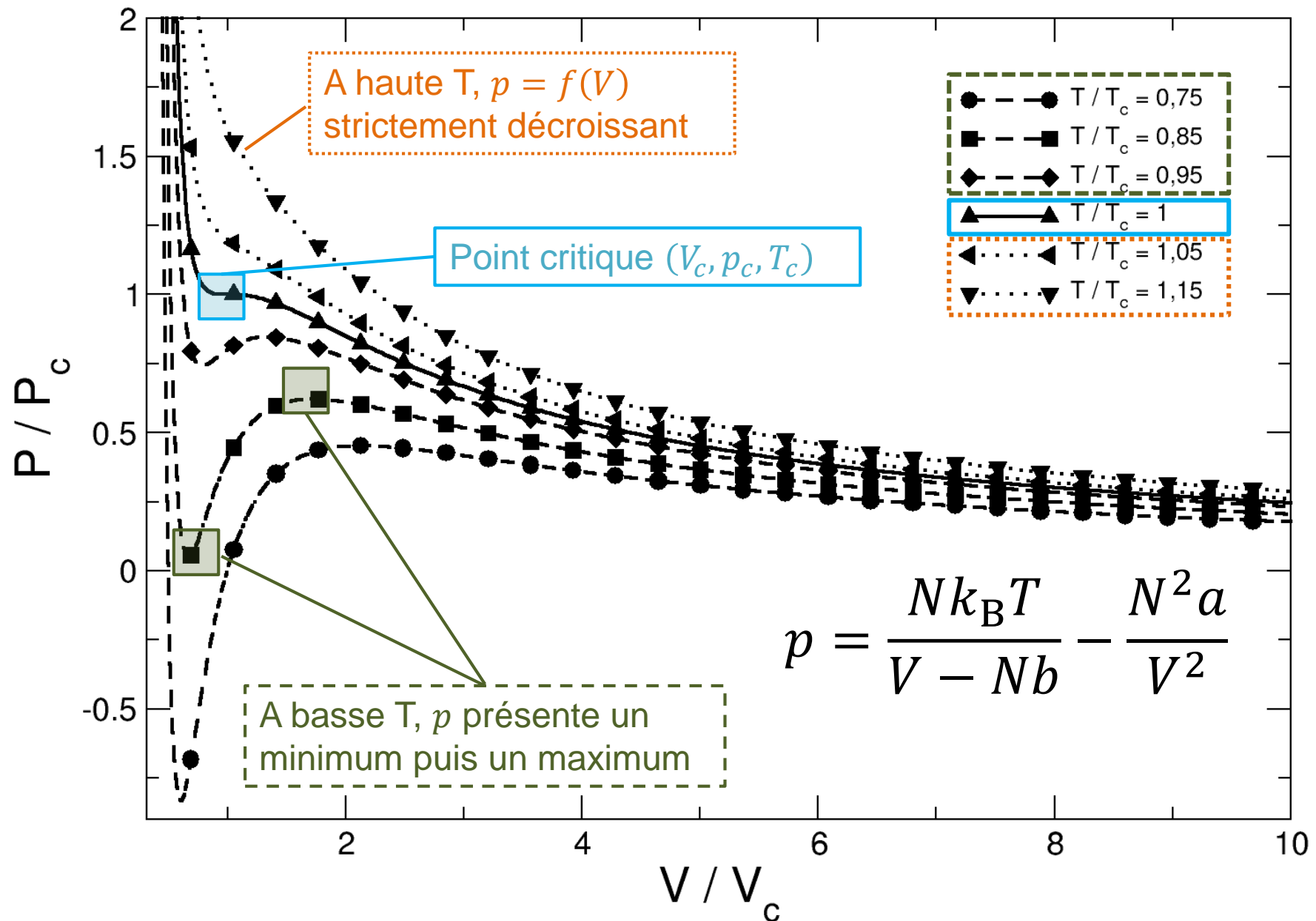
- Remarques sur le modèle de van der Waals :
 - On peut aussi obtenir l'équation d'état en utilisant la théorie des perturbations thermodynamiques
 - Nombreuses approximations nécessaires pour faire aboutir le calcul
 - Principale « erreur » : évaluation du volume exclu (raisonnable valable seulement à faible densité)
 - Quantitativement, prédictions mauvaises quand la densité augmente
 - Qualitativement, modèle qui permet d'expliquer les transitions liquide/vapeur

Partie 7

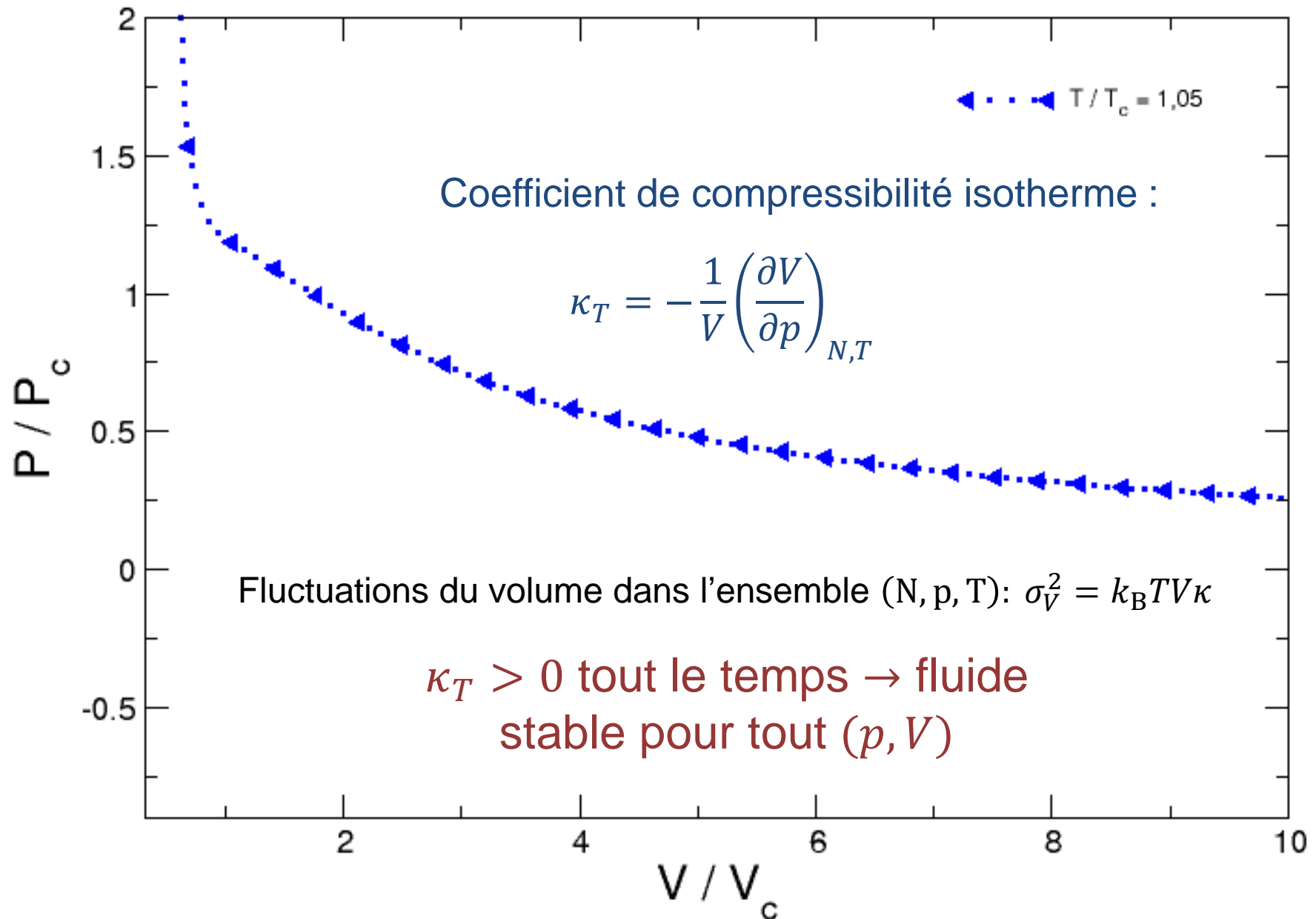
Etude statistique des fluides classiques

- 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

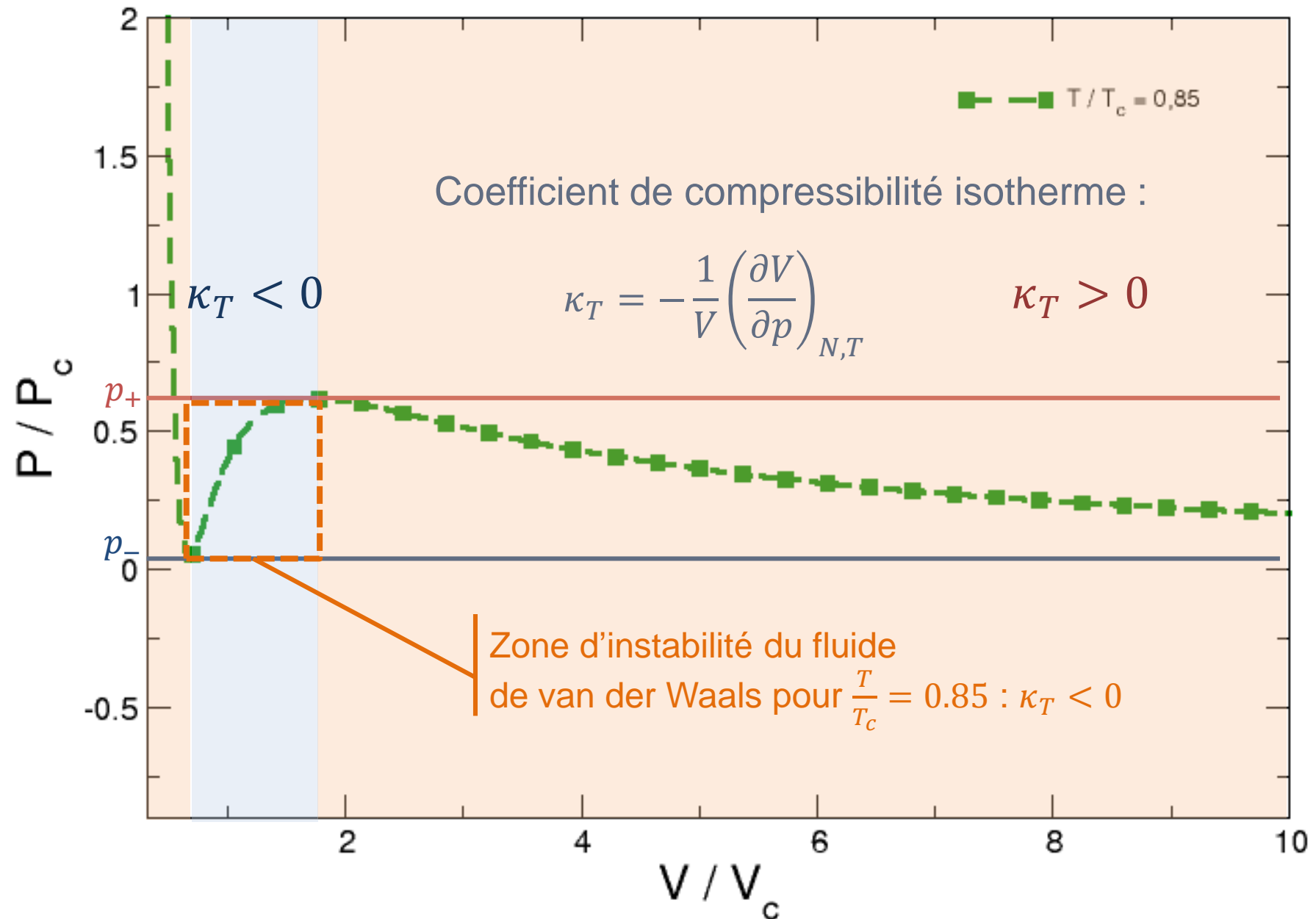
V-1) Isothermes de van der Waals



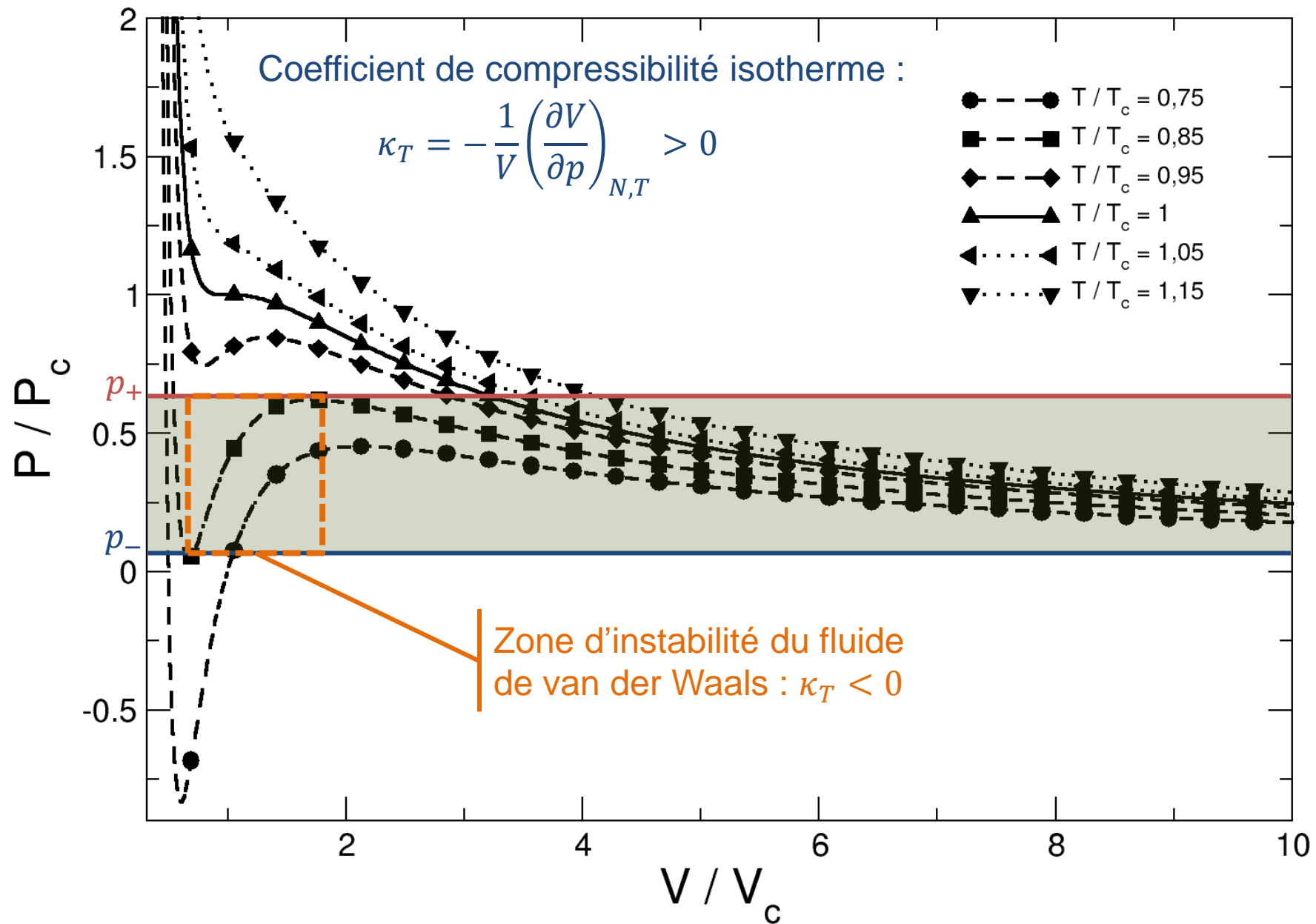
V-2) Isothermes de van der Waals – condition de stabilité



V-2) Isothermes de van der Waals – condition de stabilité



V-2) Isothermes de van der Waals – condition de stabilité

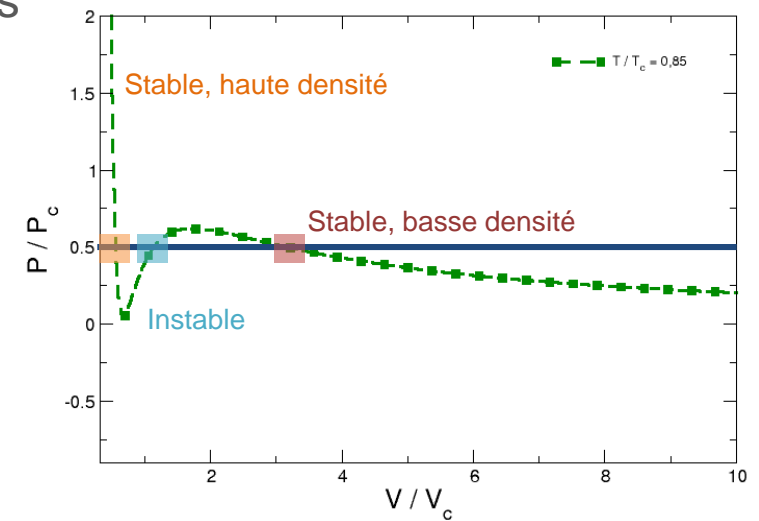


V-2) Isothermes de van der Waals – condition de stabilité

- Hypothèses du raisonnement précédent :
 - Fluide homogène et isotrope
 - Une seule phase : F_m
- Possibilité pour résoudre le problème d'instabilité :
 - Séparation du système en deux phases homogènes
 - Une phase de faible densité (vapeur)
 - Une phase de haute densité (liquide)
 - Energie libre totale : $F_d = F_l + F_g = N_l \bar{F}_l + N_g \bar{F}_g$
 - Critère pour la séparation de phases : $F_d < F_m$
- On peut montrer que :

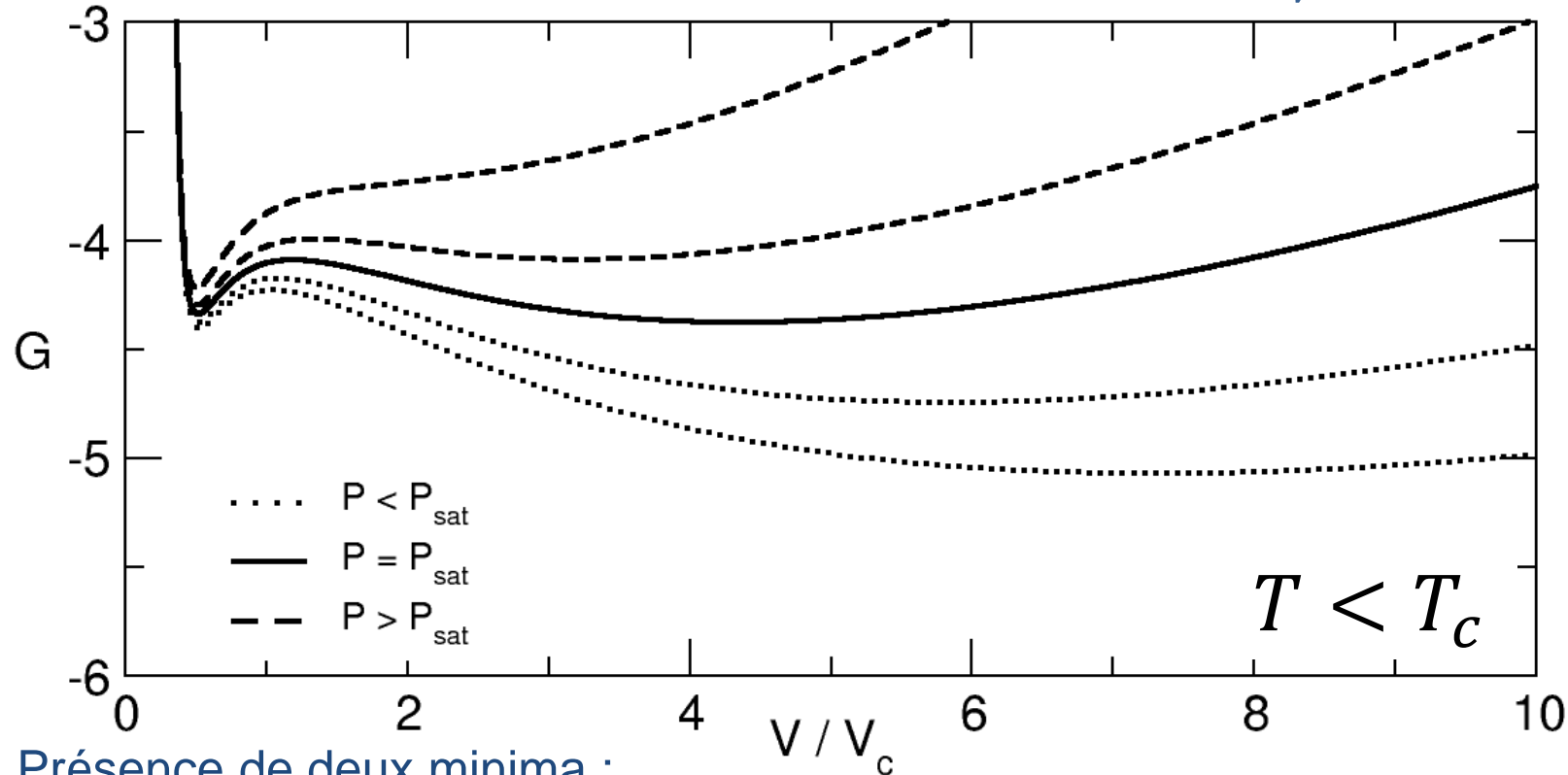
$$F_d = \bar{F}_l + \frac{V - \bar{V}_l}{\bar{V}_g - \bar{V}_l} \bar{F}_g \implies p = \left(\frac{\partial F_d}{\partial V} \right)_{N,T} = c^{te}$$

- Etude de la transition de phases dans l'ensemble isotherme-isobare (N, p, T)



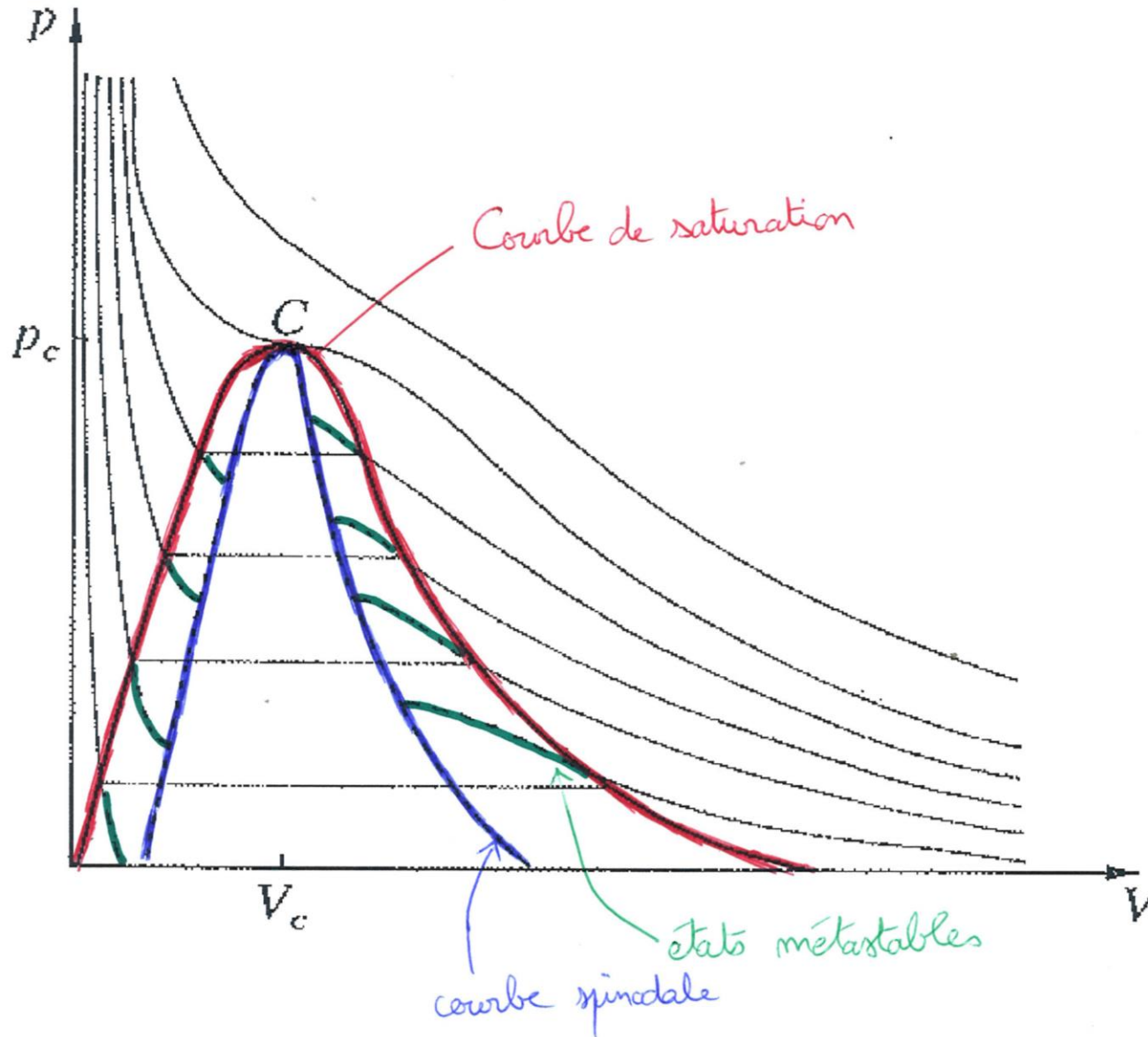
V-3) La transition de phase liquide/vapeur : $T < T_c$

$$G = F + pV = -k_B T \ln Q + pV = -Nk_B T \ln(V - Nb) - \frac{aN^2}{V} + pV + Nk_B T w(T)$$

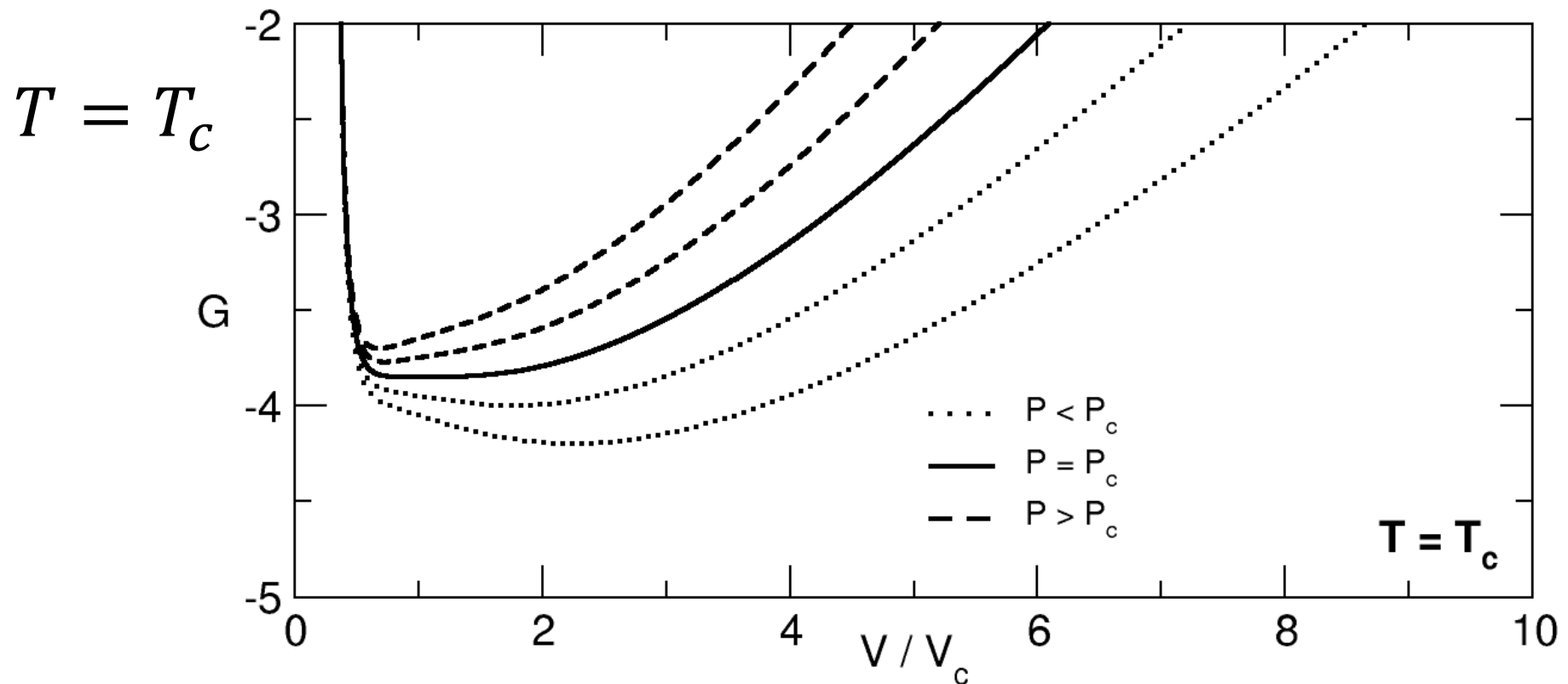


- Présence de deux minima :
 - Faible volume (haute densité) : phase liquide
 - Grand volume (faible densité) : phase gazeuse
- Transition de phase pour $p = p_{sat}$: $G_{liq} = G_{gaz}$
- Zones de métastabilité des deux phases

V-3) La transition de phase liquide/vapeur : $T < T_c$



V-4) La transition critique



- A la transition critique : courbe $G = f(V)$ très plate autour du minimum
- Fortes fluctuations de la densité : phénomène d'opalescence critique

<https://protonsforbreakfast.wordpress.com/2016/01/27/critical-opalescence-in-carbon-dioxide/>

Bilan / à retenir

- Etude de la thermodynamique des fluides
 - Concept de fonctions de distribution spatiale (radiale notamment)
 - Description des états de la matière à l'aide de $g(r)$
 - Hypothèse des potentiels de paires
 - Lien entre thermodynamique et structuration du fluide
 - Méthode des perturbations en thermodynamique : on « s'affranchit » du calcul de la fonction de partition
- Fluide de van der Waals :
 - Modèle simple d'interaction entre les molécules
 - Nombreuses approximations nécessaires pour aboutir à la fonction de partition
 - Modèle qualitativement intéressant pour discuter des transitions de phase
 - Modèle quantitativement très mauvais
- Pour des potentiels plus complexes, l'approche analytique devient très (trop) difficile : utilisation d'approches numériques = simulation moléculaire