Série 7.

Ensemble grand-canonique.

Exercice 7.1 Compressibilité isotherme.
Calculer la compressibilité isotherme κ_T d'un gaz parfait de deux manières différentes:

(1) à partir de la définition

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T}, \tag{1}$$

(2) dans l'ensemble grand-canonique à partir de la relation

$$\kappa_T = \frac{V}{N^2}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}. \tag{2}$$

Vérifier que les deux calculs donnent le même résultat.

Exercice 7.2 Fluctuations d'énergie dans l'ensemble grand-canonique.
Montrer que les fluctuations d'énergie dans l'ensemble grand-canonique sont reliés à celles dans l'ensemble canonique par

$$\left[\sigma_E^{(\mathrm{gr.can.})}\right]^2 = \left[\sigma_E^{(\mathrm{can.})}\right]^2 + \sigma_N^2\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T}^2, \tag{3}$$

avec σ_N^2 la variance du nombre des particules dans l'ensemble grand-canonique.

Exercice 7.3
Etablir à nouveau la loi barométrique de l'Exercice 6.3 à partir de l'ensemble grand-canonique pour l'air à une altitude donnée. Pour la densité du gaz, la loi barométrique donne

$$\rho(h) = \rho(0)\exp\left[-\frac{mgh}{T}\right]. \tag{4}$$

Relier la densité $\rho(0)$ au potentiel chimique μ de l'ensemble grand-canonique.

Exercice 7.4 Gaz réel: développement du viriel et équation de Van der Waals.
On considère un système de particules impénétrables de rayon r_0 (noyaux durs) interagissant avec un potentiel attractif $U(r) = -U_0(r_0/r)^6$ (force de Van der Waals).

(1) Montrer qu'à haute température $T \gg U_0$, le deuxième coefficient du développement du viriel

$$\frac{p}{T} = \rho + b_2(T)\rho^2 + b_3(T)\rho^3 + \dots \tag{5}$$

devient

$$b_2(T) = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \left(1 - \frac{U_0}{T}\right) . \tag{6}$$

(2) En prenant l'hypothèse supplémentaire que la distance interparticule ($\sim \rho^{-1/3}$) est beaucoup plus grande que le rayon r_0 de la particule ($\rho^{-1/3} \gg r_0$), montrer que dans ce régime l'équation d'état prend la forme de l'équation de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = T \tag{7}$$

avec $v = V/N$ le volume par particule. Identifier les paramètres a et b en terme de r_0 et U_0.