

# LP11 - GAZ RÉELS, GAZ PARFAITS

10 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

## Niveau : jsp

## Bibliographie

- ⚡ *Electromagnétisme 4*, **BFR**
- ⚡ *Ondes*, **Brébec (Hprépa)**
- ⚡ *La physique par les objets du quotidien*, **Ray**
- ⚡ *Physique PC-PC\**, **Olivier**
- ⚡ [http://ressources.agreg.phys.ens.fr/media/ressources/RessourceFichiers/24-Raimond\\_-\\_Electromagnetisme\\_et\\_relativite.pdf](http://ressources.agreg.phys.ens.fr/media/ressources/RessourceFichiers/24-Raimond_-_Electromagnetisme_et_relativite.pdf) Cours Ulm
- ⚡ *Électromagnétisme*, **Mauras**,
- ⚡ *Optique*, **Houard**

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Le modèle du gaz parfait</b>	<b>2</b>
1.1	Hypothèses	2
1.2	Pression cinétique	3
1.3	Grandeurs énergétiques	5
1.4	Confrontation du modèle à l'expérience	5
<b>2</b>	<b>Limites du modèle de gaz parfait</b>	<b>6</b>
2.1	Interactions entre particules	6
2.2	Particules ponctuelles	8
2.3	Hypothèse classique	8
<b>3</b>	<b>Gaz réels et Gaz de Van der Waals</b>	<b>8</b>
3.1	Equation de Van der Waals	8
3.1.1	Correction au volume	9
3.1.2	Correction à la pression	9
3.2	Conséquences du caractère réel	9

## Remarques sur les leçons précédentes

**2017** Les corrections apportées au modèle du gaz parfait doivent s'appuyer sur des analyses physiques et pas seulement sur des développements calculatoires. La leçon ne peut pas se limiter aux modèles du gaz parfait et du gaz de Van der Waals. L'utilisation d'un diagramme enthalpique permet notamment de voir les limites des modèles.

**2015** Les discussions d'ordres de grandeurs sont importantes et l'appui sur des diagrammes thermodynamiques recommandé. La distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann est trop souvent méconnue.

**2014** Les candidats doivent avoir réfléchi à la notion de collision à l'échelle moléculaire et prendre du recul vis-à-vis du modèle des sphères dures. Le calcul de la pression cinétique doit être fait avec soin. Il faut préciser à quel moment intervient la moyenne statistique des grandeurs microscopiques. Les limites du modèle du gaz parfait et le cas des gaz réels doivent occuper une partie significative de la durée de la leçon.

Le jury de 2017 (et autres corrections) semblent montrer qu'on attend des courbes expérimentales (je vois pas l'intérêt de développer un autre modèle théorique que GP et VdP) pour le gaz réel. Par ailleurs un jury de 2018 dit c pas grave si c'est déséquilibré avec VdW. La correction de cette année voudrait qu'on parle de détentes, ça peut être pour tester le modèle du GP et faire la transition après avoir présenté les lois de Joules. Parler du coefficient de compressibilité (et donc du dvl du Viriel) permet d'étendre à tout type de modèles. Perso je trouve que parler du diatomique c'est perdre du temps sur le gaz réel pour pas grand chose, à la limite ça sera une ouverture et comme ça on a le temps pour la détente.

## Introduction

Historique avec les lois de BM, Charles, GL et Avogadro. On arrive à  $PV = nRT$ . Faire une AN pour fixer les ODG. C'est une loi empirique avant tout ! Montrer un diagramme d'Amagat joli (pas des droites de merde??) et dire que c'est donc à faible pression que ça marche.

↓ *Ajd on a des modèles théoriques derrière le GP, quelles sont les hypothèses qui permettent d'avoir  $PV = cste$  ?*

## 1 Le modèle du gaz parfait

Le but ici est de détailler la construction microscopique de l'équation d'état en précisant à chaque étape sur quelle hypothèse on se repose.

### 1.1 Hypothèses

↗ Perez p25 ou Diu p240

On considère un gaz de  $N$  molécules, de l'ordre du nombre d'Avogadro, (pour l'instant, polyatomique ou monoatomique), de masse  $m$ , dans un volume  $V$  à la température  $T$ .

On fait les hypothèses suivantes concernant le gaz :

- Densité de particule homogène
- Chocs élastiques : pas de perte d'énergie
- Chaos moléculaire : les directions des vitesses sont aléatoires, mais équilibre thermodynamique (pression et température sont bien définies)
- Isotropie des vitesses
- Symétrie sphérique de la probabilité d'avoir une vitesse dans une direction.  $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$  et  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$  donc

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} v_q^2$$

avec  $v_q$  la vitesse quadratique moyenne

Avec ces hypothèses, on peut montrer qu'à une certaine température  $T$ , la loi de distribution des vitesses se met sous la forme :

$$P_v(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

que l'on appelle loi de distribution des vitesses de Maxwell. On peut calculer  $v_q^2$  :

$$v_q = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

Représentation graphique courante dans les ouvrages (Perez, Diu etc). Discussion rapide : la vitesse quadratique augmente quand la température augmente (agitation thermique), mais la dispersion aussi augmente (on peut ici parler du refroidissement d'atomes). ODG de vitesses en m/s (Perez p35) :

H2	He	O2	N2	CO2
1934	1368	484	517	412

Avec des vitesses quadratiques plus élevées, la probabilité de dépasser la vitesse de libération est plus importante = plus de chances de sortir de l'atmosphère = peut être une raison de l'absence de H2 et He dans l'atmosphère (proportion négligeable comparé à O2 et N2)

Ces hypothèses constituent la théorie cinétique des gaz. Pour le modèle du gaz parfait on suppose de plus :

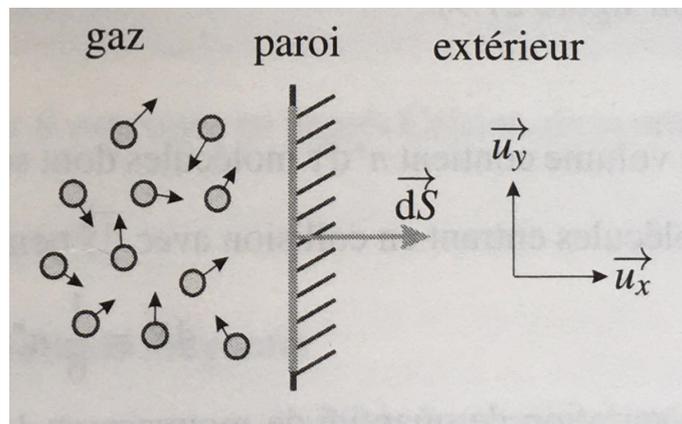
- Pas d'interaction entre les particules
- phère dure de diamètre négligeable devant la distance moyenne entre les particules (faire odg on connaît la masse volumique de l'air et sa masse molaire moyenne  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_A V}$ , donc la distance interparticule vaut environ  $d = \sqrt[3]{V/N} = \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \rho}} \simeq 1 \text{ nm}$ , à comparer au libre parcours moyen  $l_{pm} = 10^{-7} \text{ m}$ )

↓ Cette description micro va nous permettre de remonter au macro

## 1.2 Pression cinétique

↪ Sanz 810

On appelle  $m^*$  la masse d'une molécule du gaz et  $n^* = \frac{N}{V}$  la densité moléculaire, nombre de molécules par unité de volume. Pour le calcul on prend une base  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$  telle que  $\vec{u}_x$  est dans la direction et le sens de  $d\vec{S}$ .



On fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

- les molécules ont toutes une vitesse de norme égale à  $u$  ;
- es molécules se déplacent uniquement dans la direction et le sens de l'un des six vecteurs  $\vec{u}_x, -\vec{u}_x, \vec{u}_y, -\vec{u}_y, \vec{u}_z$  ou  $-\vec{u}_z$  ;
- en raison de l'isotropie de la distribution, il y a  $\frac{1}{6}$  des molécules qui se déplacent dans la direction et le sens de chacun des six vecteurs précédents.

On note  $\vec{dF}$  la force exercée par les molécules du gaz sur l'élément de surface  $dS$ . Si l'on applique la relation fondamentale de la dynamique à cet élément de paroi, cette force est reliée à la variation de la quantité de mouvement de  $dS$  due aux chocs des particules pendant l'intervalle de temps  $dt$  par :

$$\vec{dp}_{dS} = \vec{dF} dt$$

la force exercée par les molécules sur la paroi Or, d'après le principe des actions réciproques, est l'opposé de la force exercée par la paroi sur les molécules, donc la variation de la quantité de mouvement de l'élément de paroi  $dS$  due au choc des molécules est l'opposé de la variation de quantité de mouvement des molécules venant frapper  $dS$ , soit :

$$\vec{dp}_{dS} = -\vec{dp}_{\text{molécule}}$$

Pour déterminer  $\vec{dF}$ , on va exprimer cette variation de quantité de mouvement  $\vec{dp}_{\text{molécules}}$ . On calcule tout d'abord la variation de quantité de mouvement d'une molécule rebondissant sur la paroi. Cette molécule a, avant le choc, la vitesse  $\vec{v} = u\vec{u}_x$  (seule possibilité pour qu'il y ait choc) et après le choc elle repart avec une vitesse finale  $\vec{v}' = -u\vec{u}_x$ . La variation de la quantité de mouvement de cette molécule est donc :

$$\overrightarrow{dp_1 \text{ molécule}} = m^* (\vec{v}' - \vec{v}) = m^* (-u\vec{u}_x - u\vec{u}_x) = -2m^* u\vec{u}_x$$

Il faut maintenant déterminer combien de molécules viennent heurter la paroi pendant un intervalle de temps  $dt$ . Pendant  $dt$  les molécules auront parcouru la distance  $dL = u dt$ , si elles ne rencontrent aucun obstacle. Ainsi, les molécules venant heurter la paroi pendant  $dt$  doivent se situer à une distance inférieure ou égale à  $dL$ . Ce sont donc les molécules occupant le volume cylindrique  $d\tau$ , de hauteur  $dL$  et de section  $dS$ , situé devant la surface  $d\vec{S}$

Ce volume contient  $n^* d\tau$  molécules dont seulement  $\frac{1}{6}$  se dirigent vers la paroi. Le nombre de molécules entrant en collision avec  $d\vec{S}$  pendant  $dt$  est donc :

$$dN = \frac{1}{6} n^* d\tau = \frac{1}{6} n^* dS u dt$$

La variation de quantité de mouvement des molécules rencontrant la surface  $dS$  pendant est donc :

$$\vec{dp}_{\text{molécules}} = dN \vec{dp}_1 \text{ molécule} = -dN 2m^* u\vec{u}_x$$

La variation de quantité de mouvement de  $dS$  pendant  $dt$  est donc :

$$\vec{dp}_{dS} = -\vec{dp}_{\text{molécules}} = dN \times 2m^* u\vec{u}_x = \frac{1}{3} n^* m^* u^2 dS dt \vec{u}_x$$

Sachant que la force  $\vec{dF}$  exercée sur  $dS$  vérifie :  $\vec{dp}_{dS} = \vec{dF} dt$ , on en déduit

$$\vec{dF} = \frac{1}{3} n^* m^* u^2 dS \vec{u}_x$$

et puisque  $\vec{dF} = P d\vec{S}$ , alors la pression est donnée par :

$$P = \frac{1}{3} n^* m^* u^2$$

En injectant l'expression de la vitesse quadratique moyenne établie dans la partie précédente, on retrouve la loi des gaz parfaits  $PV = nRT$

### 1.3 Grandeurs énergétiques

↗ Pérez p50

Lorsque le gaz parfait considéré est monoatomique, les seuls mouvements de particule à considérer sont les mouvements de translation. Comme on néglige les énergies d'interaction entre particules ainsi que l'énergie d'un champ extérieur tel que le champ de pesanteur, l'énergie  $\varepsilon$  d'une particule se réduit à son énergie cinétique :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

Par conséquent, en raison du théorème de l'équipartition de l'énergie, la valeur moyenne de l'énergie de cette particule, en contact avec le thermostat formé par l'ensemble des autres particules, à la température  $T$ , est :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}k_B T$$

On en déduit l'énergie interne  $U$  de  $n$  moles de gaz :

$$U = N\bar{\varepsilon} = nN_A\bar{\varepsilon} = nN_A\frac{3k_B T}{2} = \frac{3}{2}nRT$$

On en déduit la capacité thermique molaire à volume constant :

$$C_{vm} = \frac{C_v}{n} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3R}{2} = 12,5 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut utiliser la pression calculée précédemment pour en déduire l'expression de l'enthalpie du gaz :

$$H = U + PV = \frac{5}{2}k_B T$$

et la capacité thermique à pression constante  $C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = \frac{5}{2}Nk_B$

On remarque que les capacités thermiques sont reliées par la relation de Mayer :  $C_P - C_V = nR$ .

On a démontré les deux lois de Joule dans le cas monoatomique : pour un gaz parfait  $U$  et  $H$  ne dépendent que de la température.

↓ *Ca se vérifie expérimentalement ça ?*

### 1.4 Confrontation du modèle à l'expérience

↗ BFR p 216

La détente de Joule Gay-Lussac est la suivante :

- Système : {gaz}. On réalise une détente dans le vide, le tout dans un récipient aux parois rigides et adiabatiques : on a  $\Delta U = W + Q = 0$ , car  $W = 0$  et  $Q = 0$ .
- Pour un gaz parfait, on s'attend donc à avoir  $\Delta T = 0$ .
- Observations expérimentales : pour une mole de  $\text{CO}_2$  à  $20^\circ\text{C}$  sous 1 bar dont on fait doubler le volume par détente de Joule-Gay Lussac, on observe  $\Delta T = -0,27^\circ\text{C}$ . De façon générale, les gaz ont tendance à refroidir lors d'une détente de Joule-Gay Lussac.

Cette expérience met donc en défaut la première loi de Joule : l'énergie interne du gaz ne dépend pas que de la température, puisqu'elle reste constante alors que  $T$  varie.

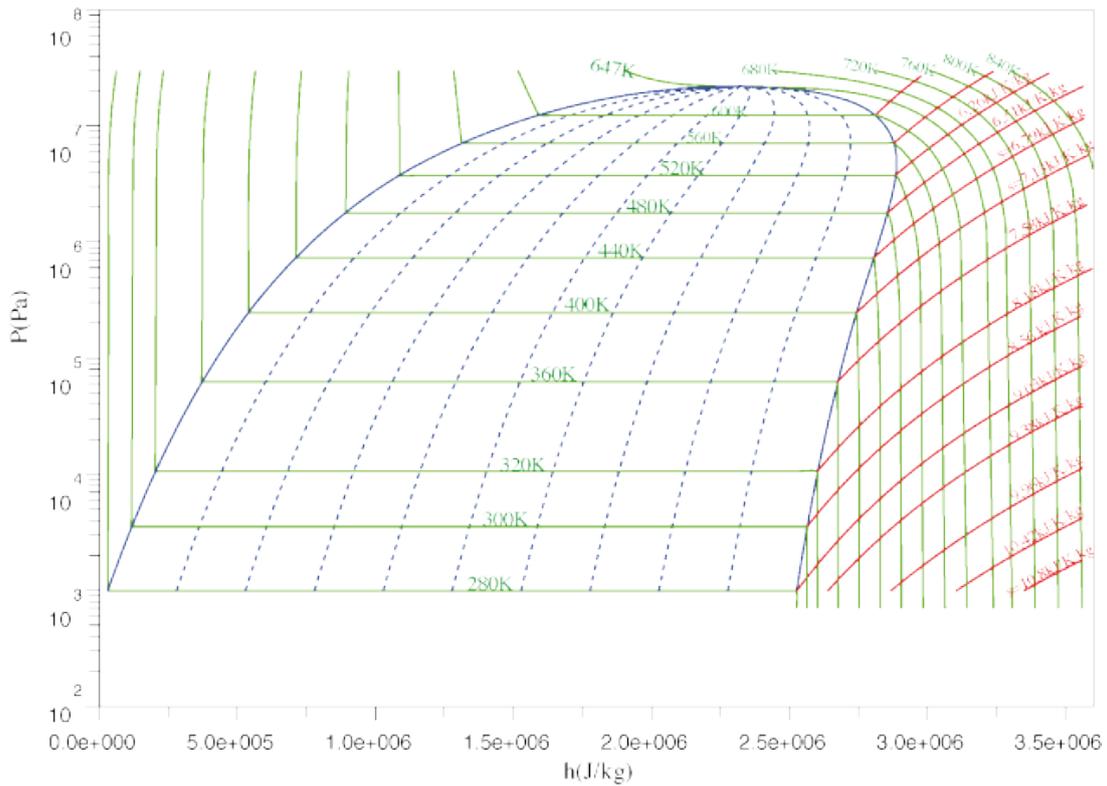


FIGURE 1 – Diagramme de Mollier de l'eau

De plus si on observe attentivement le diagramme de Mollier de l'eau par exemple, on observe que dans le domaine gazeux à haute pression les isothermes ne sont plus verticales, donc plus confondues avec les isenthalpes. La seconde loi de Joule tombe donc elle aussi en défaut.

↓ C'était attendu d'après le diagramme d'Amagat que ça fonctionne qu'à basses pressions. Mais qu'est-ce qui est remis en cause microscopiquement ici ?

## 2 Limites du modèle de gaz parfait

On démonte toutes les hypothèses qui seront repensées par VdW

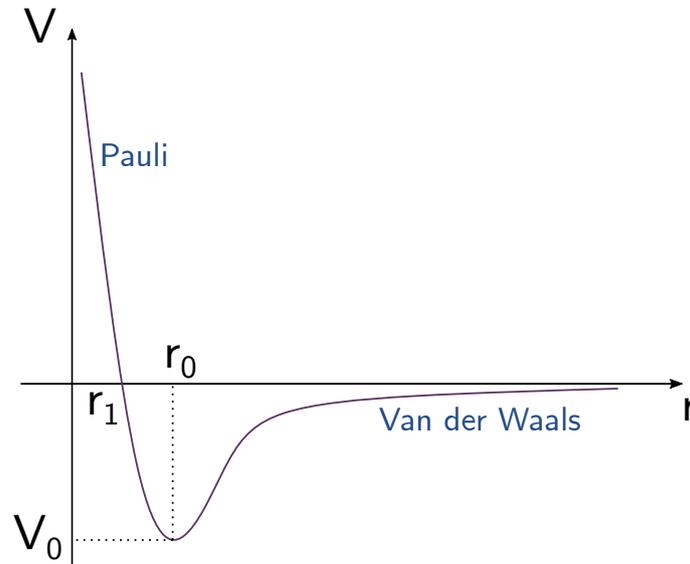
### 2.1 Interactions entre particules

↗ Diu p50

Il est évident qu'en réalité les molécules composant le gaz interagissent entre elles. On peut modéliser le potentiel d'interaction entre deux molécules du gaz par le potentiel de Lennard-Jones :

$$V(r) = 4V_0 \left( \left( \frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_1}{r} \right)^6 \right) \tag{1}$$

avec  $r$  la distance entre deux molécules. L'allure est alors la suivante :



Ce potentiel rend compte de deux contributions :

- à courte portée, le principe de Pauli interdit l'interpénétration des nuages électroniques des molécules. Empiriquement, cela correspond à un terme de potentiel en  $\frac{1}{r^{12}}$ .
- à grande portée, les molécules interagissent selon les interactions de Van der Waals dont on a déjà vu qu'elles évoluaient avec la distance comme  $\frac{1}{r^6}$ .

Ces deux forces antagonistes donnent lieu à une position d'équilibre en  $r_0$  qui correspond à un potentiel d'interaction  $V_0$  avec typiquement :

$$r_0 \sim 0,5 \text{ nm} \qquad V_0 \sim 10^{-2} \text{ eV} \qquad (2)$$

Mais si cette interaction est valable quel que soit le gaz, à quoi correspond l'approximation des gaz parfaits? En fait on peut considérer que les molécules sont sans interactions si l'énergie cinétique totale du gaz est très grande devant son énergie potentielle d'interaction. Comparons alors ces deux termes pour valider ou non la pertinence de cette approximation. L'énergie d'interaction entre deux molécules est de l'ordre de  $V_0$ , et sa portée de l'ordre de  $r_0$ . Une molécule donnée n'interagit qu'avec les molécules qui se trouvent à une distance de l'ordre de  $r_0$ . Leur nombre est alors environ :

$$\frac{n\mathcal{N}_A}{V} \frac{4}{3}\pi r_0^3$$

L'énergie d'interaction d'une molécule avec ses voisines vaut donc :

$$\epsilon_{int} \simeq V_0 \times \frac{n\mathcal{N}_A}{V} \times \frac{4}{3}\pi r_0^3$$

L'énergie potentielle d'interaction totale des  $n\mathcal{N}_A$  molécules du gaz peut donc être estimée à :

$$E_p \simeq \frac{1}{2} n\mathcal{N}_A \epsilon_{int}$$

Pour ce qui est de l'énergie cinétique, si on reprend l'expression de la vitesse quadratique moyenne on a en ordre de grandeur :

$$E_c \sim Nk_B T \qquad (3)$$

donc l'approximation de gaz de particules sans interactions revient à :

$$RT \gg \mathcal{N}_A V_0 \left( \frac{r_0^3}{V/n\mathcal{N}_A} \right)$$

On trouve, à la température de 300 K et à la pression atmosphérique :

$$\frac{RT}{\mathcal{N}_A V_0} \times \frac{V}{n\mathcal{N}_A r_0^3} \simeq 1500$$

L'approximation des gaz parfaits est alors plutôt bien justifiée dans ce cas mais pas de très loin, on comprend alors qu'à haute pression ou faibles températures ces interactions ne seront plus négligeable!

## 2.2 Particules ponctuelles

↪ J'intègre p805 ou BFR p90

Une autre hypothèse qui paraît un peu controversée pour des gaz peu dilués est celle de particules ponctuelles. Dans le cas de particules ponctuelles, la probabilité de collision est infiniment faible et les molécules n'opèrent alors des chocs qu'avec les parois. Qu'en reste-t-il si l'on considère des particules d'un diamètre  $\sigma$  non nul ? Pour qualifier l'occurrence des collisions entre particules dans un gaz on utilise la notion de libre parcours moyen : c'est la distance moyenne que parcourt une particule entre deux chocs avec ses homologues. On le note  $l$ . Pour en calculer un ordre de grandeur, considérons une particule mobile à la vitesse  $u$  dans un réseau de particules immobiles à la même densité  $n^*$  que le gaz. La particule mobile parcourt une distance  $ut$  en un temps  $t$  et balaye ainsi un volume  $\pi\sigma^2 ut$ . Il y a alors un choc si une autre particule se trouve dans ce cylindre, on obtient donc le libre parcours moyen  $ut$  lorsque la densité du gaz est telle que chaque cylindre ne contient qu'une particule soit :

$$l \sim \frac{1}{n^* \pi \sigma} \quad (4)$$

Pour estimer l'importance des collisions entre particules il faut donc comparer ce libre parcours moyen à la distance moyenne  $d$  entre deux molécules dans le gaz : si  $l \gg d$  alors le phénomène de collision est anecdotique. Dans le gaz on a en ordre de grandeur  $d = \left(\frac{1}{n^*}\right)^{\frac{1}{3}}$ . Pour un 1 L d'argon ( $\sigma = 3 \text{ \AA}$ ) dans les CNTP l'application numérique donne  $l \sim 3 \mu\text{m}$  et  $d \sim 5 \text{ nm}$  donc l'approximation est tout à fait pertinente.

## 2.3 Hypothèse classique

↪ Diu p48

Enfin une hypothèse que nous avons passé sous le tapis est de considérer les particules de gaz comme des objets classiques et non quantiques. Cela peut-il être vraiment vérifié pour de si petits objets ? Les deux grandeurs à comparer pour justifier cela sont la distance interparticulaire  $d$  et la longueur d'onde thermique de De Broglie qui correspond à l'extension spatiale de la fonction d'onde associée à une particule. Si  $d \gg \lambda$  alors on peut considérer qu'il n'y a pas recouvrement entre les fonctions d'onde des différentes particules et donc pas d'interactions quantiques.<sup>1</sup>

Pour le dihydrogène dans les CNTP on trouve  $\lambda = 0,2 \text{ \AA}$  et  $d = 34 \text{ \AA}$  donc l'approximation de traitement classique est ici justifiée. Par contre à basse température  $d$  diminue et  $\lambda$  augmente... attention. Pour un gaz d'électrons (modèle de Drude) par contre on a en ordres de grandeur  $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$  et  $d \sim 1$  donc ici le modèle du gaz parfait classique est discutable !

↓ Du coup en vrai GP c'est pas si gros que ça. Mais comment l'améliorer si on veut se placer dans des cas moins confortables ?

## 3 Gaz réels et Gaz de Van der Waals

### 3.1 Equation de Van der Waals

↪ Diu p244

Un des modèles les plus simples après celui du gaz parfait et qui permet ré-évaluer ces approximations est le modèle du gaz de Van der Waals. Celui-ci est représenté par l'équation d'état suivante :

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT \quad (5)$$

avec  $a$  et  $b$  des constantes positives. On retrouve alors la structure de l'équation d'état des gaz parfaits avec une modification de la pression réelle et du volume réel. Mais alors en quoi ces corrections représentées par  $a$  et  $b$  permettent de lever les approximations du gaz parfait ?

<sup>1</sup>. On peut aussi redémontrer l'expression de la longueur thermique de De Broglie ou partir de la comparaison de l'action du système avec  $\hbar$

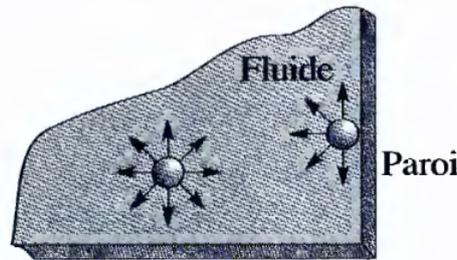
### 3.1.1 Correction au volume

Si l'on considère désormais des particules non ponctuelles et de dimension  $\sigma$  alors chaque particule du gaz occupe un volume  $V_s \propto \sigma^3$  et donc le volume réellement accessible aux molécules d'un gaz de  $N$  molécules sera  $V_{réel} = V - NV_s$  d'où le terme correctif  $-nb$  dans l'expression du volume par rapport à la loi des gaz parfaits. On a une diminution du volume accessible proportionnel à la quantité de matière. On appelle alors  $b$  le covolume qui représente alors théoriquement le volume occupé en propre par une mole de gaz.

### 3.1.2 Correction à la pression

✦ Pérez p30

Le terme correctif en  $+a\left(\frac{n}{V}\right)^2$  à la pression vient des interactions attractives entre les molécules du fait des interactions de Van der Waals lorsque la distance est suffisante ( $r > r_0$ ). Comme les molécules proches de la paroi sont attirées par les autres molécules, contrairement à celles qui sont à l'intérieur du gaz, on doit retrancher, au terme de pression du aux collisions sur la paroi, une pression dite interne. Cette dernière est proportionnelle au nombre de collisions, donc au nombre de molécules par unité de volume qui varie comme  $n/V$ , et à l'énergie d'interaction qui elle aussi est proportionnelle à ce nombre de molécules et donc varie comme  $n/V$ . La pression interne est donc de la forme :  $a(n/V)^2$ ,  $a$  étant une constante caractéristique des molécules.



$a$  et  $b$  sont des constantes dépendantes de la nature du gaz, on perd alors l'universalité du modèle du gaz parfait. En se basant sur des études expérimentales, on peut estimer l'ordre de grandeur de  $a$  et  $b$  :

$$a_{H_2} \sim 2.10^{-2} J.m^3/mol^2 \quad a_{O_2} \sim 14.10^{-2} J.m^3/mol^2 \quad b_{H_2} \sim 3.10^{-5} m^3/mol \quad b_{O_2} \sim 3.10^{-5} m^3/mol \quad (6)$$

↓ Mais alors qu'est-ce que ces corrections du modèle changent ?

## 3.2 Conséquences du caractère réel

✦ Benjamin ou Camille ou Cléments ou blabla

En utilisant cette nouvelle équation d'état on peut tracer une nouvelle allure pour les isothermes qu'on appelle alors isothermes d'Andrews. **Tracé des isothermes au tableau.** On voit que  $P = f(V)$  n'est désormais plus strictement décroissante mais est croissante sur un certain intervalle. Cela implique alors que la compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (7)$$

est négative sur cet intervalle, or on a vu que cela était caractéristique d'un système instable. Dans cette zone, le gaz de Van der Waals est alors instable : une transition de phase a alors lieu. L'équation de Van der Waals permet alors de prévoir une transition de phase du gaz au liquide là où l'équation d'état des gaz parfait n'en rendait absolument pas compte. C'est tout à fait naturel puisque cette transition de phase naît justement des interactions entre molécules.

**Code Python VdW LP15**

Au-dessus d'une certaine température appelée température critique, les isothermes sont strictement décroissantes et on n'a plus ce problème : le système n'est jamais diphasé. Le point limite appelé point critique (**montrer sur le diagramme**) a alors des coordonnées directement calculables par l'équation d'état et on trouve :

$$V_C = 3b \quad T_C = \frac{8a}{27Rb} \quad P_C = \frac{a}{27b^2} \quad (8)$$

La facteur de compressibilité  $Z = \frac{PV}{nRT}$  au point critique  $Z_c$  ne dépend alors pas du gaz considéré et on a :

$$Z_c = \frac{3}{8} \quad (9)$$

Or expérimentalement ce n'est pas ce que l'on observe, le facteur de compressibilité au point critique dépend du gaz considéré :

fluide	$T_c(K)$	$v_c(\text{cm}^3/\text{mole})$	$p_c(\text{atm})$	$p_c v_c / R T_c$
He	5,2	57,8	2,26	0,30
Ne	44,4	41,7	26,9	0,31
H <sub>2</sub>	33,1	65,0	12,8	0,31
N <sub>2</sub>	126,1	90,1	33,5	0,29
O <sub>2</sub>	154,4	74,4	49,7	0,29
CH <sub>4</sub>	191,1	98,8	45,8	0,29
CO <sub>2</sub>	304,2	94,0	72,9	0,27
H <sub>2</sub> O	647,4	56,3	218,3	0,23
NH <sub>3</sub>	405,5	72,3	111,3	0,24

Ce modèle est donc plus proche de la réalité mais encore à parfaire !

## Conclusion

On ouvre sur le DVL du Viriel : on peut créer des meilleurs modèles de gaz réels en développant.