

LP11 : GAZ RÉELS, GAZ PARFAIT.

18 janvier 2018

Lauren Rose & Léo Mangeolle

Dans le doute, Mériadoc, toujours se fier à son flair.

GANDALF LE GRIS

Niveau : L2

Commentaires du jury

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 du modèle.

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.

Jusqu'en 2014, le titre était : *Gaz parfait, gaz réels*.

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.

Jusqu'en 2012, le titre était : *Modèle du gaz parfait*.

2010 : Le théorème d'équipartition de l'énergie est un théorème limite dont il faut bien connaître les conditions de validité. [...]

2004 : Le candidat doit maîtriser les ordres de grandeur des valeurs des grandeurs introduites [...] et savoir les utiliser de manière pertinente au cours de l'exposé. La notion de gaz parfait polyatomique doit être abordée.

Jusqu'en 2003, le titre était : *Modèle du gaz parfait. Interprétations cinétiques de la pression et de la température. Limitations du modèle*.

2000 : Dans cette leçon, il faut évidemment distinguer les caractéristiques générales d'un gaz parfait de celles d'un gaz parfait monoatomique. La loi de distribution des vitesses de Maxwell doit être citée et commentée. [...]

1998 : [...] L'exposé des *limitations* se résume trop souvent à l'énoncé de l'équation d'état de Van der Waals [...]

Bibliographie

- | | |
|---|--|
| ⚡ <i>Thermodynamique</i> , BFR | → le gros de la leçon |
| ⚡ <i>Physique Statistique</i> , Diu | → détails, ordres de grandeur, subtilités. Amen. |
| ⚡ <i>Physique tout-en-un, J'intègre 1^{ère} année</i> , Sanz | → la version prépa, pour s'inspirer |

Prérequis

- Mécanique du point
- Thermodynamique
- Aspect ondulatoire de la matière
- Analyse dimensionnelle

Table des matières

1 Gaz parfait	2
1.1 Définition empirique	2
1.2 Modèle microscopique	3
1.2.1 Hypothèses	3
1.2.2 Loi de distribution des vitesses	3
1.3 Pression cinétique	4
1.4 Propriétés énergétiques - macroscopiques	4

2	Limites du modèle	5
2.1	Gaz parfait diatomique	5
2.2	Limite quantique	6
2.3	Limite de densité	6
2.4	Limite d'interaction	7
3	Gaz réels	8
3.1	Gaz de Van der Waals	8
3.1.1	Correction au volume	8
3.1.2	Correction à la pression	8
3.2	Aspects expérimentaux	9
3.3	Le développement du viriel - Conclusion	9

Introduction

Historiquement, la thermodynamique s'est développée autour des machines thermiques, notamment à vapeur. Celles-ci fonctionnent grâce aux propriétés thermodynamiques des gaz et il est donc important de pouvoir décrire le comportement de ceux-ci dans différents domaines de pression et de température.

Il existe plusieurs modèles pour décrire les gaz, plus ou moins fidèles à la réalité dans des conditions données (!). On s'intéressera ici à quelques modèles, à commencer par celui du gaz parfait qui est le plus simple (et qui fut également le premier historiquement) et qui est quand même pertinent dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

I) Gaz parfait

1. Définition empirique

⚡ *Thermodynamique*, **BFR**, p.57

On définit un gaz parfait comme un gaz vérifiant l'équation d'état :

$$PV = nRT,$$

où P est la pression, V le volume, n la quantité de matière, T la température et R la constante des gaz parfaits, qui vaut : $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cette équation est une équation **limite**, **empirique** et **macroscopique**.

Origine historique :

Elle découle des lois de Boyle-Mariotte (1670) [à T fixée, $PV = cste$], Charles (1798) [à V et n fixés, $P \propto T$], Gay-Lussac (1802) [à P et n fixés, $V \propto T$] et Avogadro-Ampère (1810) [2 V de gaz identiques à même P et T ont même n]. On déduit des 3 premières que $PV \propto T$, à n cste.

Si on trace PV en fonction de V à T constante (diagramme d'Amagat), on s'attend donc à trouver une constante. C'est presque le cas, comme le montre la figure 1, sur l'exemple de l'anhydride carbonique. L'isotherme à 0°C n'a, par exemple, qu'un écart de 1.7% avec le modèle.

On peut également écrire cette équation sous sa forme **microscopique** :

$$PV = Nk_B T,$$

où $k_B = R/\mathcal{N}_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ est la constante de Boltzmann et N le nombre de particule.

Cependant ce modèle n'est pertinent que pour les "basses" pressions, sous entendu aux alentours de la pression atmosphérique. Un gaz n'est pas parfait dans l'absolu, il l'est seulement dans une certaine limite. Bien sûr cela dépend du gaz considéré, mais le modèle du gaz parfait reste une très bonne approximation aux CNTP.

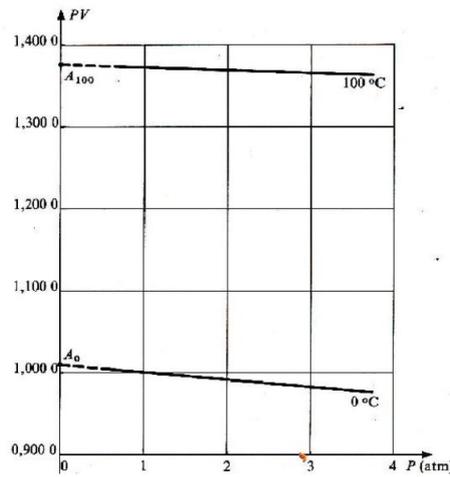


FIGURE 1 – Diagramme d’Amagat : isothermes à 0 °C et 100 °C de l’anhydride carbonique (exemple disponible). La "volume-unité" est définie à 0 °C et P = 1 atm (BFR).

↓ On va maintenant s’attacher à décrire un gaz parfait : comment le décrire microscopiquement et notamment quelles sont les hypothèses considérées dans ce modèle.

2. Modèle microscopique

i) Hypothèses

⚡ *Thermodynamique*, **BFR**, p.77

On considère le gaz parfait comme un ensemble de molécules (particules) satisfaisant les hypothèses suivantes :

- les molécules sont ponctuelles et classiques (\vec{r}_i, \vec{v}_i, m),
- les interactions entre molécules sont négligées,
- les positions et vitesses des particules sont aléatoires, c’est l’hypothèse du chaos moléculaire.

On ajoute également les deux hypothèses suivantes qui sont utiles d’un point de vue statistique, mais qui ne sont pas celles décrivant un GP :

- la densité et la loi de distribution des vitesses sont homogènes,
- la distribution des vitesses est isotropique.

Ces hypothèses et leurs limites seront discutées plus tard dans la leçon.

ii) Loi de distribution des vitesses

⚡ *Physique Statistique*, **Diu**, III.C, p.350 ; *Thermodynamique*, **BFR**, p.80

Si on cherche à exprimer l’énergie cinétique du système, on considère la moyenne de l’énergie cinétique d’une particule ε_{cin} : $\langle \varepsilon_{cin} \rangle = m \langle \vec{v}^2 \rangle / 2 = mv_*^2 / 2$, où on pose $v_* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Si on admet qu’à l’équilibre de Boltzmann, la distribution de probabilité des vitesses vaut :

$$dP(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T} \right) d^3\vec{v} \text{ (distribution de Maxwell-Boltzmann), alors on peut calculer } v_* \text{ tel que :}$$

$$v_* = \frac{1}{V} \int \vec{v}^2 dP(\vec{v}) \Big|_{IPP} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Ordre de grandeur :

Dans les CNTP, on a v_* qui vaut : $\begin{matrix} H_2 & He & O_2 & CO_2 \\ 1934 & 1368 & 484 & 412 \end{matrix}$ en m/s.

On peut donc définir l'énergie cinétique telle que : $\langle \varepsilon_{cin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$.

Jusqu'à présent on a considéré la température comme une donnée connue d'un gaz, mais si on considère seulement un gaz microscopique, dont on connaît la distribution de vitesse, on peut alors définir une température T_{cin} , dite cinétique, via la définition de la vitesse quadratique moyenne, et qui vaut : $T_{cin} = mv_*^2/3k_B$. On peut également essayer de définir une pression cinétique de la même manière, uniquement à partir de données microscopiques.

3. Pression cinétique

♣ *Physique statistique*, Diu, III.C, p.358 ; *Thermodynamique*, BFR, p.88

On considère les chocs de particules sur une paroi fictive au sein du gaz. Il y en a des deux côtés de la paroi, mais le phénomène étant strictement identique, on se contente de considérer qu'un seul côté (le droit, par exemple), pour le raisonnement.

Les particules traversant une surface dS de la paroi pendant l'intervalle dt sont comprises dans un volume $v_* dt dS$. Seules $1/6$ des particules vont dans la direction de la paroi (gauche vers la droite), via l'hypothèse de l'isotropie. La densité de particule dans tout le volume V valant N/V , on a donc $(N/6V) \cdot v_* dt dS$ particules qui traversent la paroi de la gauche vers la droite.

La quantité de mouvement associée vaut donc : $dp_{cin} = (N/3V) \cdot mv_*^2 dt dS$, si l'on prend en compte les deux sens dès à présent. La pression cinétique vaut donc dp_{cin} par unité de surface et de temps, soit :

$$P_{cin} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_*^2.$$

En remplaçant par la valeur de v_* trouvé précédemment, on retrouve l'équation d'état des GP microscopique : $P_{cin} V = N k_B T$.

On a caractérisé le gaz microscopiquement, on le fait désormais macroscopiquement.

4. Propriétés énergétiques - macroscopiques

♣ (*Physique statistique*, Diu, I.A, III.B et C) ; *Thermodynamique*, BFR, p90

• Pour caractériser un système macroscopique, on utilise les fonctions d'état, notamment U , **l'énergie interne**, qui nous intéresse ici. Comme on suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules (hypothèse 2), il n'y a pas d'énergie potentielle, et

$$U = N \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{N}{2} m v_*^2 = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Remarque :

On retrouve ainsi le théorème de l'équipartition de l'énergie, qui stipule qu'on a une énergie de $\frac{1}{2}Nk_B T$ pour chaque degré de liberté classique quadratique indépendant.

U est donc proportionnelle à T et on peut donc écrire : $U = C_V T$, avec C_V la capacité calorifique à volume constant du gaz parfait considéré.

ATTENTION : Cette expression est toujours vraie pour un gaz parfait, mais la valeur de C_V peut changer suivant les hypothèses faites sur le gaz. Dans l'hypothèse rigoureuse des molécules **ponctuelles** et dans le cas d'un gaz parfait **monoatomique** : $C_V = \frac{3}{2}Nk_B = \frac{3}{2}nR$.

- Dans un deuxième temps, on s'intéresse à H , la fonction d'état **enthalpie**, qui vaut :

$$H = U + PV \stackrel{GP}{=} U + nRT = (C_V + nR)T.$$

H est donc aussi proportionnelle à T et on peut écrire : $H = C_P T$, où C_P est la capacité calorifique à pression constante.

On trouve alors la **relation de Mayer**, qui est vraie pour tout gaz parfait :

$$C_P - C_V = nR = Nk_B$$

Dans les CNTP et pour un gaz parfait monoatomique, on a : $C_P = \frac{5}{2}nR$. On peut poser $\gamma = C_P/C_V = 5/3 = 1.4$.

Exemples

Quelques gaz monoatomiques ayant un comportement de gaz parfait : les gaz nobles Ar , Ne , etc.

↓ Cependant, la plupart des gaz que l'on côtoie sont diatomiques : O_2 , N_2 , H_2 , etc. Il faut donc adapter et corriger le modèle.

II) Limites du modèle**1. Gaz parfait diatomique**

♣ *Physique statistique, Diu, I.A, III.B*

On considère désormais un gaz parfait composé de molécules diatomiques de longueur typique $a = 1 \text{ \AA}$ et d'énergie typique de liaison $\varepsilon = 13.6 \text{ eV}$, en ordre de grandeur. La liaison est modélisée par un ressort de raideur $k = \varepsilon/a^2$ et on appelle μ la masse réduite de la molécule.

- **Vibration** : Cette molécule a une énergie de vibration $\varepsilon_{vib} = \sqrt{k/\mu}$. On peut associer une température à cette énergie telle que : $\varepsilon_{vib} = k_B T_{vib}/2$, c'est-à-dire que pour $T > T_{vib}$, il faudra prendre en compte l'énergie de vibration de la molécule dans le calcul de l'énergie interne U et deux degrés de liberté en plus (r^2 , \dot{r}^2 ; correspondant aux énergies potentielle et cinétique de vibration).

	Molécules	H_2	N_2	O_2	
On obtient par exemple :	ε_{vib}	0.53	0.29	0.19	eV
	T_{vib}	6200	3400	2300	K

- **Rotation** : La molécule peut également avoir une énergie de rotation, évaluée par la mécanique quantique : $\varepsilon_{rot} = \hbar\omega_{rot}$. Pour évaluer ω_{rot} , on peut raisonner en ordre de grandeur via l'action : $\hbar = r \cdot p = a \times \mu a \omega_{rot}$. On a donc $\varepsilon_{rot} = \hbar^2/\mu a^2$. On peut également définir une température de rotation T_{rot} telle que : $T_{rot} = 2\varepsilon_{rot}/k_B = 2\hbar^2/k_B \mu a^2$, où pour $T > T_{rot}$, il faudra prendre en compte l'énergie de rotation de la molécule dans le calcul de l'énergie interne U et deux degrés de liberté en plus (θ , $\dot{\varphi}$; correspondant aux énergies potentielle et cinétique de rotation).

	Molécules	H_2	N_2	O_2	
On obtient par exemple :	ε_{rot}	7.5	0.25	0.18	meV
	T_{rot}	85	2.9	2.1	K

On peut remarquer que la prise en compte de degrés de liberté en plus va jouer sur la valeur de C_V pour le GP, suivant les domaines de T considéré, comme montré sur la figure 2, sur l'exemple de H_2 .

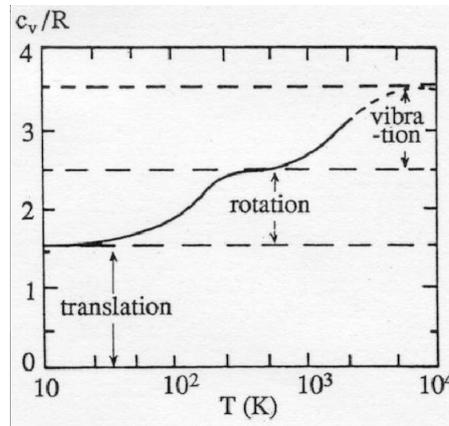


FIGURE 2 – Capacité calorifique thermique de l’hydrogène à volume constant C_V , en fonction de la température T .

Cependant, cette notion en plus ne remet pas en cause le modèle du gaz parfait, puisque les équations d’état sont toujours vérifiées, mais elle étend les hypothèses à plus de gaz. Il existe pourtant des véritables limites au modèle du GP, où l’on ne pourra plus appliquer ce modèle de façon satisfaisante. Trois limites seront présentées dans la suite.

On a par exemple appliqué un raisonnement de mécanique quantique sur une molécule pour calculer son énergie de rotation, on peut se demander si l’hypothèse de particules classiques est satisfaisante à l’échelle d’un gaz.

2. Limite quantique

⚡ *Physique statistique*, **Diu**, I.A, III.B

On a supposé (hypothèse 1) les molécules ponctuelles et décrites par les lois de la mécanique du point classique. Or celle-ci n’est valide que lorsque la **longueur d’onde thermique de de Broglie** associée aux molécules de gaz,

$$\bar{\lambda} = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$$

est petite devant la distance typique qui sépare deux molécules du gaz, à savoir $\bar{d} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$.

ODG :

Pour H_2 à 300 K, $\bar{\lambda} = 0.2 \text{ \AA}$ et $\bar{d} = 35 \text{ \AA}$ donc on considère H_2 comme classique.
 Pour un gaz d’électrons, $\bar{\lambda} = 12 \text{ \AA}$ et $\bar{d} = 1 \text{ \AA}$. Le gaz d’électrons est donc quantique.

On peut donc conclure que dans les CNTP, la plupart des gaz peuvent être considérés comme des gaz parfaits. Cependant, ce n’est plus le cas pour de très basses températures, puisque $\bar{\lambda}$ est suffisamment grand pour être de l’ordre de \bar{d} . C’est pour cela que les gaz froids sont autant étudiés : parce qu’ils ont un comportement quantique.

3. Limite de densité

⚡ *Thermodynamique*, **BFR** p.92 (première moitié), **DIU** I.A (deuxième moitié)

Dans le modèle du gaz parfait, on fait aussi l’hypothèse des molécules ponctuelles. Or ce n’est valable que tant que les collisions entre molécules restent un phénomène anecdotique (bien que nécessaire pour définir la pression!).

On définit le **libre parcours moyen** d'une molécule \bar{l} comme la distance moyenne qu'elle peut parcourir sans rencontrer une autre molécule du gaz. Elle vaut :

$$\bar{l} = \frac{V}{a^2 N} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{k_B T}{a^2 P}$$

et dans les CNTP (et indépendamment du gaz considéré) : $\bar{l} \approx 1 \mu\text{m}$. Cette longueur doit être comparée à la distance typique entre molécules \bar{d} : plus le libre parcours moyen est grand, plus les chocs sont effectivement rares. Cela correspond donc à une densité faible. Pour le gaz parfait, c'est bon.

Contre-exemple : l'eau liquide. On a $\bar{l} \approx 3 \text{ nm}$ alors que $\bar{d} = 0.3 \text{ nm}$. L'eau liquide est trop dense pour être un gaz parfait. Damned.

4. Limite d'interaction

♣ *Physique statistique, Diu, I.A*

La principale limitation au modèle du gaz parfait est la limitation d'interaction (en général, avant de devenir quantique ou de franchir la limite de densité — en devenant liquide par exemple, le gaz commence par avoir des interactions non négligeables). On remet donc l'hypothèse 2 en doute.

Autour de chaque molécule du gaz, on définit une sphère d'interaction de rayon r_0 donc de volume $\mathcal{V}_{\text{int}} = \frac{4}{3}\pi r_0^3$, dans laquelle le potentiel vaut $-u_0$. Compétition entre les énergies cinétique et potentielle :

$$\langle \mathcal{E}_{\text{cin}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\langle \mathcal{E}_{\text{pot}} \rangle = \frac{N}{V} \mathcal{V}_{\text{int}} (-u_0)$$

$$\text{Gaz parfait} \Leftrightarrow 1 \ll \left| \frac{\langle \mathcal{E}_{\text{cin}} \rangle}{\langle \mathcal{E}_{\text{pot}} \rangle} \right| \approx \frac{V k_B T}{N u_0 r_0^3}$$

En ordre de grandeur, avec $r_0 \approx 4 \text{ \AA}$ et $u_0 \approx 10^{-2} \text{ eV}$, on trouve dans les CNTP : $\left| \frac{\langle \mathcal{E}_{\text{cin}} \rangle}{\langle \mathcal{E}_{\text{pot}} \rangle} \right| \approx 1500$

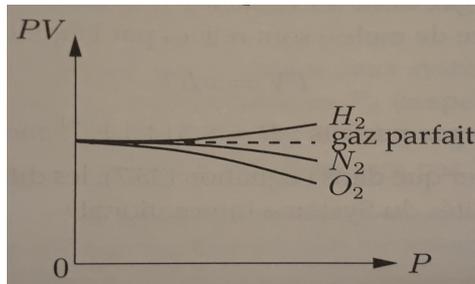


FIGURE 3 – Diagramme d'Amagat : exemples d'isothermes pour différents gaz (Sanz, p.784).

Ici c'est l'occasion de remarquer que la limite est atteinte aux hautes pressions ($P \propto N/V$) et aux basses températures, comme on pouvait s'y attendre. L'impact de la pression peut se voir sur la figure 3, où les isothermes des différents gaz s'éloignent du modèle aux hautes pressions (on ne sait pas à quelles températures correspondent les isothermes, a priori 0°C).

Ces limites montrent qu'il faut adapter le modèle du gaz parfait lorsque les conditions évoluent. Par exemple, le modèle du gaz parfait ne permet pas de prédire les changements d'état, ce qui est quand même embêtant. On va donc essayer de développer un modèle plus proche de la réalité, pour définir les gaz réels, et notamment le modèle de Van der Waals.



III) Gaz réels

1. Gaz de Van der Waals

♣ *Thermodynamique*, **BFR** p. 229 ; *Physique Statistique*, **Diu**, III.G

i) Correction au volume

On abandonne désormais l'hypothèse des molécules ponctuelles et on passe à un modèle de gaz de sphères dures, de rayon r_1 . Chaque molécule du gaz est donc dans une sphère impénétrable de covolume particulière $\mathcal{V}_{\text{excl}} = \frac{4}{3}\pi(2r_1)^3$. Le volume réel accessible à l'ensemble du gaz est (par une construction astucieuse détaillée - évasivement - dans le Diu, concernant le facteur 1/2) le volume total disponible V moins le volume moyen occupé par toutes les particules les une pour les autres, soit :

$$V_{GP} = V - \frac{1}{N} \left(\frac{N(N-1)}{2} \mathcal{V}_{\text{excl}} \right)$$

On en déduit donc : $V_{GP} = V - Nb$ avec $b = \mathcal{V}_{\text{excl}}/2$.



Il faut encore modifier la valeur de la pression.

ii) Correction à la pression

Autour de chaque molécule, plusieurs rayons typiques à noter : r_1 le rayon de la sphère dure ; $2r_1$ le rayon de la « sphère propre » de la molécule ; r_2 le rayon d'interaction, à l'intérieur duquel le potentiel vaut $-u_0$. D'où :

$$\mathcal{V}_{\text{int}} = \frac{4}{3}\pi(r_2^3 - (2r_1)^3),$$

le volume dans lequel se trouveront les molécules qui interagissent avec la nôtre.

Idée : la pression effectivement mesurée est celle qui s'exerce sur les parois. Or, à cause des interactions attractives entre molécules, les molécules proches de la paroi sont attirées en direction opposée de la paroi par leurs voisines de l'intérieur, et cette attraction n'est pas compensée par les voisines qu'elles n'ont pas de l'autre côté de la paroi. On s'attend donc à ce que la pression mesurée soit inférieure à celle prédite par le modèle du gaz parfait.

Quantitativement, soit un volume $d\tau$ près de la paroi. Il contient $dN = \frac{N}{V}d\tau$ molécules. Chacune voit son énergie potentielle augmentée de $d\mathcal{E} = u_0 \frac{N}{V} \mathcal{V}_{\text{int}}$.

Or, la pression est une énergie volumique. D'où :

$$dP = -\frac{dN \cdot d\mathcal{E}}{d\tau} = -a \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

où on a noté $a = u_0 \mathcal{V}_{\text{int}}/2$.

$$\Rightarrow \boxed{P = P_{GP} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2}$$

De $P_{GP}V_{GP} = Nk_B T$, on tire alors :

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

l'équation d'état de Van der Waals.

2. Aspects expérimentaux

⚡ *Thermodynamique, BFR ; Physique Statistique, Diu III.G*

Les isothermes fig. 4 (théoriques ; nous verrons pourquoi dans un instant) font apparaître, aux températures T inférieures à la température critique T_c , une phase montante dans le diagramme (P, V) .

Cela correspond à une compressibilité isotherme $\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ négative, dont on sait d'après une autre leçon (LP15 : Transition de phase) que cela conduit à une séparation de phases et à un équilibre diphasé liquide-vapeur. Ainsi, le modèle de Van der Waals permet de prédire l'existence des liquides, ce qui était un gros défaut du modèle du gaz parfait.

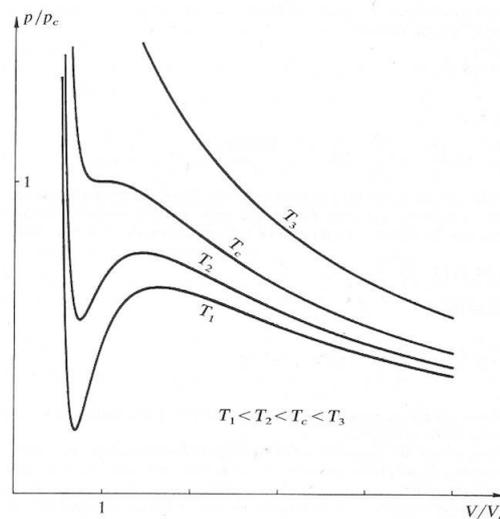


FIGURE 4 – Isothermes de Van der Waals dans le plan (P, V) . Pour $T > T_c$, les isothermes sont toujours décroissantes. Pour $T < T_c$, ce n'est plus le cas : chaque isotherme présente deux extrema. Cela est caractéristique d'un changement de phase.

3. Le développement du viriel - Conclusion

⚡ *Physique statistique, Diu, V.C*

Il existe une foultitude d'autres modèles de gaz réels alternatifs au modèle de Van der Waals (par exemple le gaz de Dieterici). Si cela vous intéresse, il en existe une liste à peu près exhaustive (en tout cas, elle en a l'air) dans le livre de thermo d'Yves Rocard.

Une façon plus systématique d'obtenir des corrections au modèle du gaz parfait est d'utiliser le développement du viriel, qui corrige l'équation d'état en puissances de la densité (N/V) , ce qu'on attend d'un formalisme qui décrit les gaz condensés. Il s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots$$

Il permet, au prix de calculs un peu lourds, d'obtenir une équation d'état d'une précision arbitrairement grande pourvu qu'on pousse le développement assez loin. En pratique, pour l'argon à 300 K on obtient une précision de 99.96 % jusqu'à 100 bars en ne gardant que les trois premiers ordres ; c'est donc plutôt honnête.

Au premier ordre, on retrouve évidemment le gaz parfait. Attention, on lit parfois (y compris sur Wikipédia) que l'équation de Van der Waals correspond à l'ordre 2 du développement du viriel, ce qui est faux pour des raisons assez subtiles (cf Diu, complément V.C).

Questions, commentaires, remarques, opinions...