

LP11 – GAZ RÉELS, GAZ PARFAIT

24 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

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 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.

Niveau : L2

Bibliographie

- ↗ *Thermodynamique*, **BFR** → Bonne base
- ↗ *Thermodynamique*, **Pérez** → Compléments
- ↗ *Thermodynamique*, **Diu** → Compléments
- ↗ *Physique statistique (PS)*, **Diu** → Limites du GP
- ↗ *Cap Prépa Physique MPSI-PCSI* → Courbes et une autre approche

Prérequis

- Mécanique du point
- Énergie interne, enthalpie, capacité thermique
- Théorème de l'équipartition d'énergie

Expériences

- ☞ tire sur mon doigt

Table des matières

1	Modèle du gaz parfait	2
1.1	Hypothèses du gaz parfait	2
1.2	Distribution des vitesses et température cinétique	2
1.3	Pression cinétique	4
1.4	Équation d'état du gaz parfait monoatomique	5
1.5	Gaz diatomiques	5
2	Limites	6
2.1	Limites des hypothèses	6
2.1.1	Particules ponctuelles	6
2.1.2	Limite de l'hypothèse particules sans interaction	7
2.2	Limites quantiques	9
2.3	Détende de Joule-Thomson	9
3	Modèles de gaz réels	10
3.1	Diagramme d'Amagat	10
3.2	Développement du Viriel	11
3.3	Van der Waals	11
3.4	Retour sur Joule-Thomson	12

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.

Un gaz peut être vu comme une collection de molécules à grande distance les unes des autres et qui ont une très faible énergie de cohésion entre elles. L'état physique d'un gaz est décrit par ses variables d'état qui sont la température T , la pression P et le volume V . Ces trois paramètres ne sont pas indépendants et sont reliés par l'équation d'état :

$$f(T, P, V) = 0 \quad (1)$$

On va étudier ici les équations d'état régissant le comportement de gaz pur. On va donc s'intéresser à plusieurs modèles pour décrire les gaz réels, modèles qui sont plus ou moins fidèles à la réalité dans des conditions données.

Dans un premier temps, on va étudier le modèle du gaz parfait, puis ses limites, et ensuite discuter d'une autre équation d'état pour se rapprocher du comportement des gaz réels : celle de Van der Waals.

1 Modèle du gaz parfait

1.1 Hypothèses du gaz parfait

✦ Pérez p25-26 + BFR p77

On considère un gaz comme étant parfait s'il satisfait les hypothèses suivantes :

- les particules de gaz sont ponctuelles, *i.e.* leur taille caractéristique est négligeable devant leur libre parcours moyen.
- elles ne sont pas relativistes
- elles n'interagissent entre elles ou avec une paroi que par l'intermédiaire de chocs, *i.e.* d'interaction entre les particules doit être négligeable devant leur énergie cinétique.
- elles ne subissent pas d'effets quantiques

On suppose également que la densité particulaire n est uniforme en l'absence de champ extérieur ($n \simeq N/V \simeq 10^{23}/10^{-2} \simeq 10^{25} \text{m}^{-3}$) et que les vitesses des particules sont isotropes et indépendantes ("chaos moléculaire"), *i.e.* les lois de probabilités sont identiques pour les 3 composantes de la vitesse (seule la norme est importante). **Ces 2 hypothèses ne décrivent pas spécialement un gaz parfait** mais elles seront utiles d'un point de vue statistique.

1.2 Distribution des vitesses et température cinétique

✦ *Physique statistique*, **Diu**, III.C p350

Considérons un système composé de N particules, chacune ayant une position \vec{r}_i et une vitesse \vec{v}_i .

Le système a pour énergie totale

$$\mathcal{E}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{v}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + U(\{\vec{r}_i\}) \simeq \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2$$

avec $U(\{\vec{r}_i\})$ l'énergie d'interaction des molécules entre elles et éventuellement avec un champ extérieur.

La probabilité pour que les particules aient des vitesses \vec{v}_i à d^3v_i près est donnée par la distribution canonique et vaut

$$d^{6N}P(\{\vec{v}_i\}) = A \exp \left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + U(\{\vec{r}_i\}) \right) \right] \prod_{i=1}^N d^3r_i d^3v_i$$

avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et A une constante de normalisation.

On intègre sur toutes les positions pour avoir

$$d^{3N}P(\{\vec{v}_i\}) = B \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 \right] \prod_{i=1}^N d^3v_i$$

On intègre de nouveau cette probabilité sur les vitesses de toutes les particules sauf une particule en particulier pour trouver que la probabilité que cette particule ait la vitesse \vec{v} à d^3v près est donnée par :

$$d^3P(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T} \right) d^3v$$

Le nombre moyen de particules ayant la vitesse \vec{v} à d^3v près est alors donné par

$$\begin{aligned} d^3N(\vec{v}) &= N d^3P(\vec{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T} \right) d^3v \\ &= N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right] dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

Cette formule représente la **distribution de Maxwell des vitesses**. Elle est valable pour les gaz et les liquides classiques à condition qu'il n'y ait pas d'interactions dépendant des vitesses.

On peut déduire de cette formule le nombre de particules dont la composante de la vitesse selon x vaut v_x à dv_x près :

$$dN(v_x) = N \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp \left[-\frac{m v_x^2}{2k_B T} \right] dv_x$$

Il s'agit d'une gaussienne centrée en $v_x = 0$, de valeur moyenne $\langle v_x \rangle = 0$ et d'écart-type $\sigma_{v_x} = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$.

Remarque

On a $\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$: on retrouve le théorème d'équipartition de l'énergie !

L'hypothèse d'indépendance des composantes de la vitesse impose que $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ tandis que l'hypothèse d'isotropie impose que $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. On en déduit que la vitesse quadratique moyenne des particules vaut

$$v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle} = \sqrt{3 \langle v_x^2 \rangle}$$

La vitesse quadratique moyenne des particules dans un gaz parfait a donc pour expression

$$v_q = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

À partir de cette expression, on peut définir la **température cinétique** $T_{\text{cin}} = \frac{m v_q^2}{3k_B}$.

Ordres de grandeur

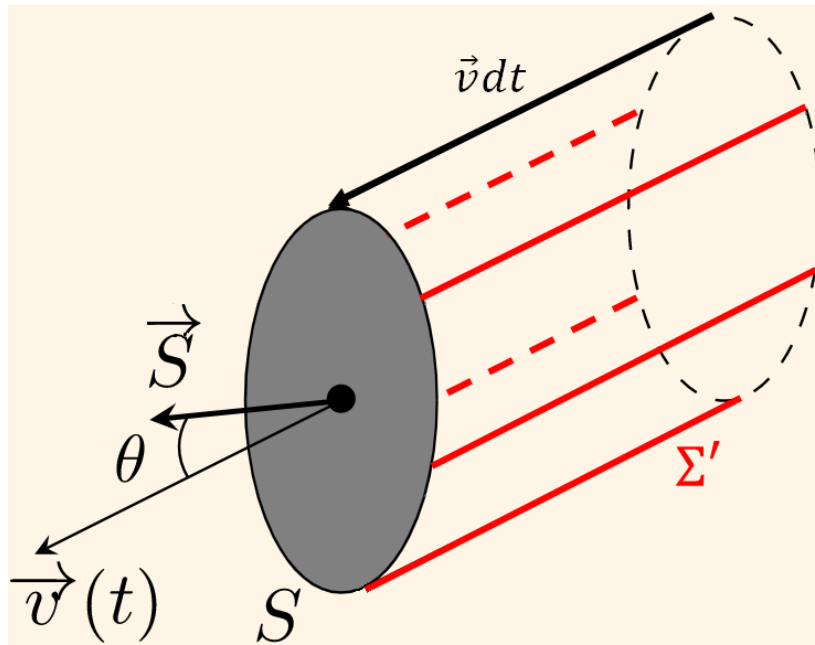
Dans les conditions normales de pression et de température (CNTP), on a :

- pour H₂, $v_q = 1934$ m/s
- pour He, $v_q = 1368$ m/s
- pour O₂, $v_q = 484$ m/s
- pour CO₂, $v_q = 412$ m/s

1.3 Pression cinétique

⚡ *Physique statistique*, **Diu**, III.C p358 + BFR p88 + Sanz p651

On note V le volume qui contient le gaz de N particules. On considère une paroi rigide placée dans le gaz. De par l'agitation thermique, les particules de gaz entrent en collision avec cette paroi. On appelle **pression cinétique** la pression créée par ces collisions.



Regardons la pression subie par un élément de surface dS de la paroi. Afin d'atteindre cet élément de surface, les particules doivent être dans le cylindre de volume $\vec{dS} = v_q dt dS$. Seulement 1/6 des particules vont en direction de la paroi (isotropie). La quantité de particules arrivant sur dS est donc $\frac{1}{6} \frac{N}{V} \times v_q dt dS$. Cependant, il s'agit des particules arrivant sur un côté de la paroi, il faut donc doubler ce nombre pour tenir compte des particules arrivant sur l'autre côté de la paroi.

La quantité de mouvement qu'elles transmettent vaut donc

$$d^3p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} v_q dt dS \times m v_q$$

La pression cinétique vaut alors

$$P_{cin} = \frac{d^3p}{dt dS} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_q^2$$

On trouve l'équation d'état des GP microscopiques en utilisant l'expression de v_q :

$$P_{cin} V = N k_B T$$

Une formulation, bien plus connue, de cette équation à l'échelle macroscopique donne

$$PV = nN_A k_B T = nRT$$

1.4 Équation d'état du gaz parfait monoatomique

✦ BFR p90 + *Physique statistique*, **Diu**, I.A, III.B et C

Intéressons-nous à différentes fonctions d'états, et commençons par l'énergie interne. Puisque que les particules de gaz n'interagissent pas entre elles par hypothèse, l'énergie interne U du gaz s'exprime uniquement en fonction de son énergie cinétique, à savoir

$$U = N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

On trouve donc que U est proportionnelle à T et on appelle **capacité calorifique à volume constant** C_V le coefficient de proportionnalité. Alors $U = C_V T$

Attention

C'est toujours vrai pour un GP, mais l'expression de C_V dépend des hypothèses que l'on fait.

Ainsi, pour un GP **monoatomique** composé de particules **ponctuelles**, $C_V = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} nR$

Passons maintenant à l'enthalpie $H = U + PV$. Pour le GP, on a donc

$$H = C_V T + nRT = C_P T$$

On trouve donc que H est également proportionnelle à T et on appelle **capacité calorifique à pression constant** C_P le coefficient de proportionnalité.

De plus, tout GP vérifie la **relation de Mayer** :

$$C_P - C_V = nR = N k_B$$

On appelle coefficient adiabatique γ le rapport $\frac{C_P}{C_V}$.

Pour un GP **monoatomique** composé de particules **ponctuelles**, $C_P = \frac{5}{2} N k_B = \frac{5}{2} nR$ et $\gamma = \frac{5}{3} \simeq 1.7$

↓ Les gaz nobles Ar , Ne , ... sont de bons GP monoatomiques. Mais quid de O_2 , N_2 et compagnie ?



1.5 Gaz diatomiques

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

La plupart des gaz de la vraie vie sont, de plus, diatomiques. Qu'est-ce que cela change à notre histoire ?

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

On doit alors prendre en compte plusieurs nouveaux effets

- **Vibration** : Cette molécule a une énergie de vibration $\varepsilon_{vib} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. 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).
- **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 : $\hbar = r.p = a \times \mu a \omega_{rot}$. 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 , $\dot{\phi}$, correspondant aux énergies potentielle et cinétique de rotation).

On peut ainsi comprendre que la prise en compte de ces degrés de liberté va jouer sur la valeur de C_V pour le gaz parfait, suivant les domaines de température considérés.

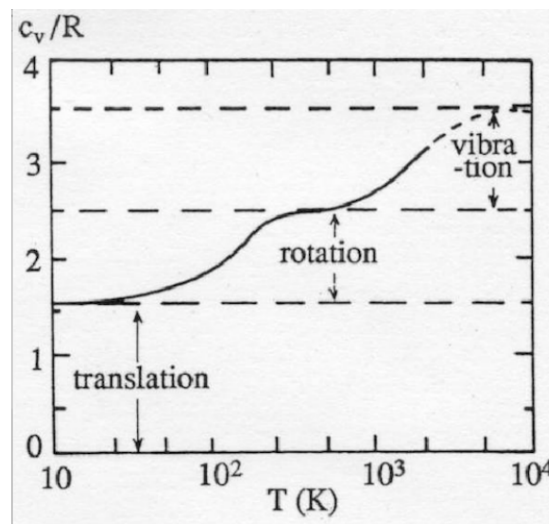


FIGURE 1 – Effet des degrés de liberté sur C_V pour H_2 .

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.

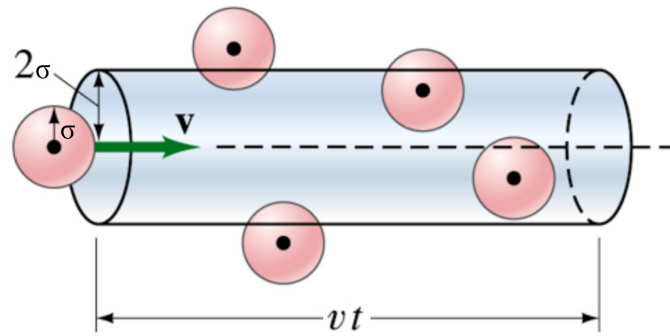
2 Limites

2.1 Limites des hypothèses

2.1.1 Particules ponctuelles

↪ BFR pp91-93, Sanz p805

Dans le modèle du gaz parfait, on fait l'hypothèse des molécules ponctuelles. Or ce n'est valable que tant que les collisions entre molécules restent un phénomène anecdotique. On définit le libre parcours moyen d'une molécule ℓ comme la distance moyenne qu'elle peut parcourir sans rencontrer une autre molécule du gaz.



$$\ell = \frac{1}{n^* \pi a^2} \quad (2)$$

où a est le diamètre des molécules.

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. Si $\ell \gg \bar{d}$. Les collisions sont anecdotiques. ℓ est proportionnel à l'inverse de la densité, donc le modèle est vérifié à basse densité puisque la pression est proportionnelle à la densité, comme vu dans la première partie).

ODG

- Dans les CNTP (conditions normales de température et de pression), indépendamment du gaz considéré, pour $n^* = 10^{25} \text{ m}^{-3}$ et $a = 1 \text{ \AA}$, on a $\ell \simeq 3 \mu\text{m}$ et $\bar{d} \simeq 5 \text{ nm}$. Donc l'hypothèse de particules ponctuelles est valide pour les gaz.
- Pour l'eau liquide : à faire, trop dense pour être un GP.

⌋ Cette hypothèse est facilement vérifiée pour la plupart des gaz. Qu'en est-il de l'hypothèse de particules sans interactions ?



2.1.2 Limite de l'hypothèse particules sans interaction

↗ Diu PS, Complément I.A pp50-51

Dans le modèle du gaz parfait, on néglige les interactions entre molécules en dehors des collisions. Ces interactions sont de type Van der Waals et sont associées au potentiel suivant :

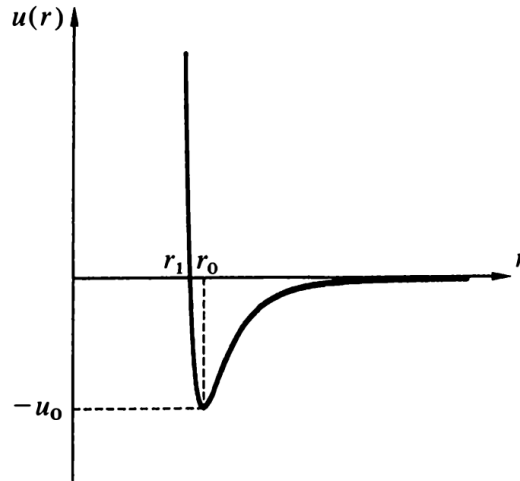


FIGURE 2 – Potentiel d’interaction typique entre deux molécules, en fonction de leur distance relative r . (Lennard-Jones)

Autour de chaque molécule du gaz, on peut alors définir une sphère d’interaction de rayon r_0 donc de volume $V_{int} = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ dans lequel le potentiel vaut $-u_0$. Il y a $\frac{N}{V} * V_{int}$ particules dans la sphère d’interaction d’une molécule, ce qui correspond à une énergie potentielle :

$$\langle E_{p,1} \rangle = \frac{N}{V} * V_{int} * (-u_0) \quad (3)$$

Donc, l’énergie potentielle pour tout le gaz est :

$$\langle E_{P,tot} \rangle = N * E_{p,1} = -\frac{N^2}{V} * V_{int} u_0 \quad (4)$$

On compare cette énergie avec l’énergie cinétique du gaz $\langle E_C \rangle \approx Nk_B T$:

$$\left| \frac{\langle E_C \rangle}{\langle E_{P,tot} \rangle} \right| = \frac{Vk_B T}{NV_{int} u_0} \approx \frac{Vk_B T}{Nr_0^3 u_0} \quad (5)$$

Pour que l’hypothèse des particules sans interaction soit vérifiée, il faut donc :

$$\left| \frac{\langle E_C \rangle}{\langle E_{P,tot} \rangle} \right| \gg 1 \quad (6)$$

ODG : Il nous reste à préciser les paramètres du potentiel, u_0 et r_0 . Puisque ce sont des paramètres du domaine atomique, on s’attend à trouver u_0 de l’ordre de l’eV, r_0 de l’ordre de l’Å. En fait, u_0 , qui représente l’énergie d’interaction entre deux molécules chimiquement stables, est pour les gaz usuels beaucoup plus faible, et r_0 systématiquement plus grand : u_0 est de l’ordre de quelques centièmes d’eV seulement et r_0 vaut de 3 à 10 Å suivant la taille des molécules. Par exemple, r_0 vaut 3,9 Å pour l’argon, 4,2 Å pour l’azote et 4,8 Å pour le gaz carbonique ; les valeurs de u_0 correspondantes sont respectivement 10^{-2} eV (118 K), 8×10^{-3} eV (95 K) et $1,7 \times 10^{-2}$ eV (198 K).

$$\text{Dans les CNTP} \quad \left| \frac{\langle E_C \rangle}{\langle E_{P,tot} \rangle} \right| \approx 1500.$$

Ainsi, à pression (ou densité) fixée, le gaz se comporte comme un GP à haute température. A température fixée, l’approximation est d’autant meilleure que le gaz est dilué.¹

1. À noter que cette condition de particules sans interactions est la plus restrictive, en effet, 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.

2.2 Limites quantiques

On a supposé 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, $\lambda_{DB} = \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_B T}}$ 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 300K, $\lambda_{DB} = 0.2\text{\AA}$ et $\bar{d} = 35\text{\AA}$, H_2 est classique.

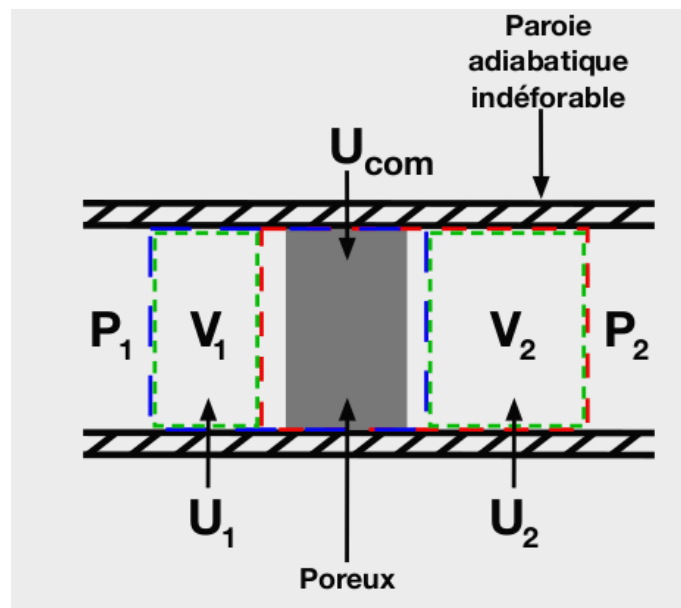
Pour un gaz d'électrons en revanche, $\lambda_{DB} = 12\text{\AA}$ et $\bar{d} = A\text{\AA}$. Il est quantique!

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 λ est suffisamment grand pour être de l'ordre de d . C'est pour cela que les gaz froids sont autant étudiés : parce qu'ils ont un comportement quantique.

2.3 Détente de Joule-Thomson

La détente de Joule-Thomson est un bon moyen de montrer le caractère non parfait d'un gaz.



On étudie l'écoulement lent d'un gaz dans un tube séparé en deux régions par un milieu poreux (coton, verre fritté). Partie de gauche : pression uniforme et égal à P_1 . Partie de droite : pression uniforme et égale à P_2 . $P_1 > P_2$ pour qu'il y ait écoulement de gauche à droite. Écoulement stationnaire et lent => on néglige l'énergie cinétique macroscopique du gaz.

On applique le 1er principe de la thermodynamique au système fermé S , à cheval sur le milieu poreux et s'étant déplacé de 1 à 2 entre l'instant initial et final :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q \quad (7)$$

La transformation est adiabatique donc $Q = 0$ et seules les forces de pression fluide travaillent :

$$W = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (8)$$

Ainsi $U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$

$$\Delta H = 0 \quad (9)$$

On définit alors le coefficient de Joule-Thomson :

$$\xi = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H \quad (10)$$

Il mesure la variation de température que provoque une variation de pression lors d'une détente de Joule-Thomson.

Si on pose $\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$, on a

$$\frac{V}{C_P}(\alpha T - 1) \quad (11)$$

En effet

$$\begin{aligned} \xi &= \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T \\ &= \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \\ \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P &= C_P \\ dH &= TdS + VdP \\ \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T &= T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T + V \\ \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T &= - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (\text{Maxwell}) \end{aligned}$$

Pour le gaz parfait, $\alpha = \frac{1}{T}$, donc $\xi = 0$, la température reste constante. Pour des gaz réels, on observe une variation de température ! C'est une limite expérimentale directe du modèle du gaz parfait !

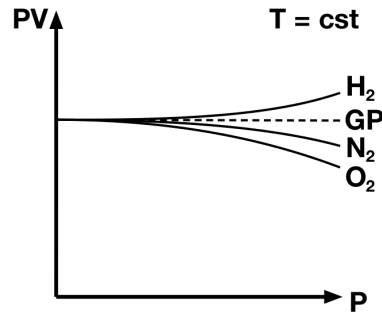
Nous venons de voir que le modèle du gaz parfait décrivait correctement les gaz dans des domaines de température et pression raisonnables mais ne permet pas de décrire tous les phénomènes. Il faut donc trouver un autre modèle.



3 Modèles de gaz réels

3.1 Diagramme d'Amagat

Une manière de représenter la déviation entre le modèle des gaz parfaits et le comportement réel des gaz est le diagramme d'Amagat représentant l'évolution du produit PV en fonction de P :



Ce diagramme met bien en évidence que PV n'est pas constant à T fixé comme le prédit la loi des gaz parfaits.

Cependant on voit aussi que PV reste proche de la valeur prédite pour de faibles pressions, c'est à dire de faibles densités. On remarque tout de même que quand la pression tend vers 0 tous les gaz ont un comportement de gaz parfait. C'est à dire que pour des densités suffisamment faibles TOUS les gaz se comportent comme des gaz parfaits ce qui est remarquable.

La plupart des gaz que l'on rencontre se comportent en bonne approximation comme des gaz parfaits, pourvu que l'on reste dans des conditions de pression et de température raisonnables. Cependant si l'on veut augmenter la précision ou explorer des domaines de paramètres plus vastes, il faut faire appel à des formes d'équation d'état différentes : on parle alors d'équations d'états de gaz réels.

3.2 Développement du Viriel

Une façon 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 :

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^3 + \dots \quad (12)$$

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 (⚡ **Diu**, complément V.C).

3.3 Van der Waals

Le modèle du gaz parfait considère les molécules comme ponctuelles, cette hypothèse est idéale et peut être corrigée. Lorsque le volume offert au gaz varie, c'est seulement le volume entre les molécules qui change. Les molécules possèdent un volume propre incompressible appelé covolume, noté b pour une mole de gaz. Le volume disponible est donc $(V - b)$.

De même, le modèle du gaz parfait considère uniquement les forces de pression dues aux chocs. Il existe néanmoins des interactions entre les particules, nous amenant à considérer une pression interne, notée Π . Van der Waals a proposé d'exprimer Π (après ses travaux sur les interactions moléculaires) sous la forme : $\Pi = \frac{a}{V^2}$. Le coefficient molaire a dépend du gaz considéré. La pression s'écrit alors $(P + \frac{a}{V^2})$. L'équation des gaz parfaits devient alors

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad (13)$$

et pour n moles

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (14)$$

Les coefficients a et b sont de l'ordre, pour l'argon par exemple, de $a = 133 \times 10^3 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $b = 32.2 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Les isothermes théoriques du gaz font ainsi apparaître, aux températures T inférieures à une température critique T_c , un phase montante dans le diagramme (P, V) , c'est à dire une compressibilité isotherme $\chi_T = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$ négative. On sait (LP15) que cela correspond à une transition de phase, et un équilibre diphasé!

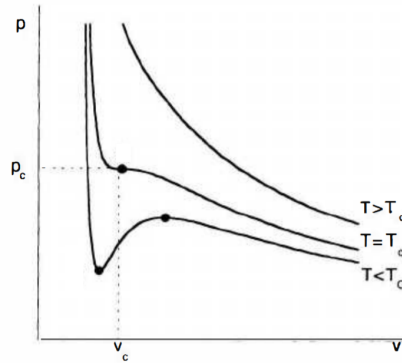


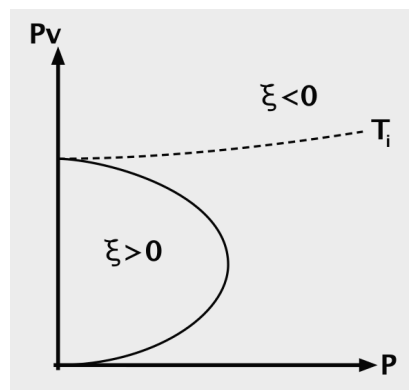
FIGURE 3 – Isothermes de Van der Waals dans le plan (P, V) . Pour $T > T_c$, les isothermes sont toujours décroissantes. Pour $T < T_c$, ce n'est plus le cas : chaque isotherme présente deux extrema. Cela est caractéristique d'un changement de phase.

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.

Pour plus de détails et les limites de VdW, voir la LP15 et le \clubsuit Pérez.

3.4 Retour sur Joule-Thomson

Pour un gaz quelconque le coefficient de Joule-Thomson peut être a priori positif ou négatif. On définit alors la courbe d'inversion comme le lieu des points dans le diagramme d'Amagat tel que : $\xi = 0$. Cette courbe divise le plan en deux régions : dans la première $\xi > 0$ et une détente de Joule-Thomson provoque un abaissement de la température du fluide ; dans l'autre $\xi < 0$, elle l'élève. Dans le cas d'un gaz de Van der Waals cette courbe d'inversion a la forme suivante : L'isotherme tangente à la courbe d'inversion à pression nulle définit la température d'inversion T_i au-dessus de laquelle une détente de Joule-Thomson ne peut pas engendrer de refroidissement du fluide. Expérimentalement la température d'inversion de $\text{N}_2 = 625 \text{ K}$ et $\text{O}_2 = 1043 \text{ K}$ (argon 1018 K). On remarque aussi qu'il existe une pression maximale à partir de laquelle il y a toujours réchauffement du fluide par la détente de Joule-Thomson.



Conclusion

Au cours de cette leçon nous avons vu la nécessité d'une description des gaz à l'aide de variables macroscopiques. Cela nous a poussé à écrire une équation d'état reliant les variables macroscopiques. Nous avons commencé par étudier le modèle du gaz parfait qui néglige la taille des particules et leurs interactions, ce qui nous a permis d'écrire l'équation d'état des gaz parfaits. Par l'étude des limites de ce modèle nous avons montré sa robustesse pour décrire les gaz dans un domaine de pression et de température raisonnable. Pour explorer un plus grand domaine de paramètres il nous a fallu trouver d'autre équation d'état décrivant cette fois-ci les gaz réels. En particulier nous nous sommes intéressés à la fonction d'état de Van der Waals. Cette nouvelle fonction d'état nous a permis de décrire un phénomène que le modèle du gaz parfait ne décrivait pas : l'effet Joule-Thomson.

La suite de ce cours pourrait être l'étude des transitions de phase ou bien l'étude de gaz qui nécessite une approche quantique comme les électrons dans un métal.