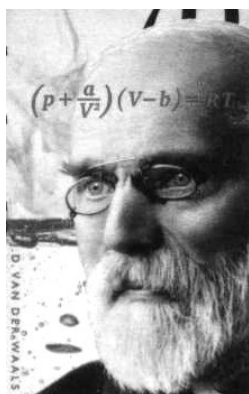


L'équation de Van der Waals



Ce texte est le premier d'une série que nous consacrerons à la Thermodynamique, aspect fondamental de la Physique moderne, et que malheureusement les étudiants en Mathématiques voient rarement.

1. Quelques équations d'état

La loi des gaz parfaits $PV = NRT$ relie pression et volume d'un gaz au nombre N de moles de gaz dans le volume V et la température. La constante R vaut $0,0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et est liée au nombre d'Avogadro N_A et à la constante de Boltzmann k_B (en fait $R = N_A k_B$).

A température constante la courbe $P = \frac{NRT}{V}$ est une isotherme (à pression constante ce serait une isobare) dont la forme est une hyperbole.

L'inconvénient de cette loi est qu'elle ne fait pas apparaître les changements d'état du gaz (changements de phase) lorsque ce dernier passe de l'état gazeux à l'état liquide ou solide lorsque la température diminue. Même si l'approximation des gaz parfaits est valable pour des pressions faibles, elle ne le reste pas très longtemps.

A la suite de nombreuses expériences les chimistes et physiciens du 19^e siècle ont proposé d'autres équations d'état :

on note V_m le volume molaire (volume occupé par une mole de gaz, soit contenant N_A molécules : $V_m = \frac{V}{N}$) ; les nombres a et b sont des constantes caractéristiques de chaque gaz.

$$\text{Mariotte-Boyle : } P = \frac{RT}{V_m} ;$$

$$\text{Berthelot : } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2} ;$$

$$\text{Van der Waals : } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} ;$$

$$\text{Dieterici : } p = \frac{RTe^{-\frac{a}{RTV_m}}}{V_m - b} ;$$

enfin la plus générale, l'équation du *viriel* proposée par Kamerlingh Onnes (vers 1920) :

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right]$$

où B, C, \dots sont des fonctions de la température. Aux petits ordres le viriel est semblable aux autres relations, les fonctions B, C, \dots peuvent s'exprimer en fonction des constantes a et b .

2. L'équation de Van der Waals

Intéressons nous de plus près à l'équation de Van der Waals ; dans l'équation des gaz parfaits on ne tient pas compte de l'attraction entre les molécules : lorsqu'une molécule s'approche de la paroi d'un récipient la pression (la vitesse de la molécule) est modifiée par l'attraction qu'exercent sur elle les autres molécules, on doit donc avoir quelque chose de la forme

$$p = \frac{RT}{V_m} - u(V_m), \quad u \text{ étant à trouver. De même les molécules présentent un certain volume à l'intérieur de } V_m \text{ qui n'est pas disponible pour le déplacement des autres molécules ; on doit donc introduire un terme correctif dans } V_m \text{ et le remplacer par } V_m - b ; \text{ en fait c'est la fonction } u \text{ la plus complexe dans l'affaire et c'est elle qui est la cause des différentes formes. En l'occurrence, s'appuyant sur l'expérience Van der Waals décide que } u \text{ est proportionnel à } \frac{1}{V_m^2} \text{ et aboutit à son équation.}$$

Prenons par exemple l'azote (N_2), ses coefficients sont $a = 1,39 \text{ l}^2 \text{atm mol}^{-2}$ et $b = 0,0391 \text{ l mol}^{-1}$; on a $p = \frac{0,0821.T}{V_m - 0,0391} - \frac{1,39}{V_m^2}$.

Traçons quelques unes des isothermes (T est en degrés K) :

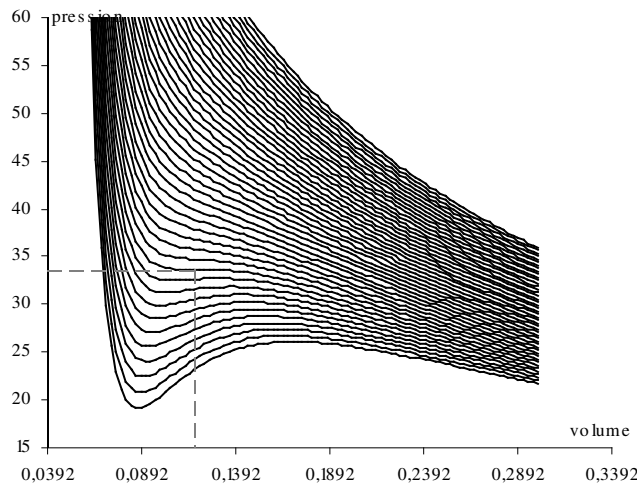


fig. 1 : Isothermes

On voit sur ces courbes qu'au dessus d'une certaine température le comportement est celui des gaz parfaits ; en-dessous de cette température la courbe présente deux « bosses » que nous allons essayer d'interpréter.

Mais avant cela dérivons p pour voir son sens de variation :

$$p' = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = \frac{-RTV_m^3 + 2a(V_m - b)^2}{V_m^3(V_m - b)^2} \quad (1).$$

Le numérateur est donc du troisième degré, ses racines peuvent se calculer moyennant les formules de Cardan, mais ce n'est pas tellement ceci qui nous intéresse : il s'agit du point où la courbe change de forme ; à cet endroit la dérivée s'annule (tangente horizontale) ainsi que la dérivée seconde (point d'inflexion). On a

$$p'' = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 2 \frac{RTV_m^4 - 3a(V_m - b)^3}{V_m^4(V_m - b)^3} \quad (2).$$

Appelons v la racine cherchée : de (1) on tire

$$-RTv^3 + 2a(v-b)^2 = 0 \Leftrightarrow (v-b)^2 = \frac{RT}{2a} v^3 \quad (3)$$

d'où $(v-b)^3 = \frac{RT}{2a} v^3(v-b)$;

en écrivant que (2) est nul et en remplaçant :

$$RTv^4 = 3a(v-b)^3 \Leftrightarrow RTv^4 = \frac{3aRT}{2a} v^3(v-b)$$

d'où après simplification : $v = 3b$ (on voit ainsi comment b se mesure).

En remplaçant dans (3) on a le T qui correspond : $t = \frac{8a}{27bR}$ et enfin la pression

correspondante : $p = \frac{Rt}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$.

Les valeurs obtenues sont appelées *volume molaire critique* (V_{mc}), *température critique* (T_c) et *pression critique* P_c du gaz. Dans notre exemple (l'azote) on obtient $V_{mc} = 0,1171$, $T_c = 128,3 \text{ °K} = -144,85 \text{ °C}$, et $P_c = 33,7 \text{ atm}$.

On peut alors introduire des variables sans dimension $V_r = \frac{V_m}{V_{mc}}$, $T_r = \frac{T}{T_c}$, $P_r = \frac{P}{P_c}$ et réécrire

l'équation de Van der Waals dans ce cas :

$$P_r P_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_{mc} - b} - \frac{a}{V_r^2 V_{mc}^2}$$

avec $P_c = \frac{a}{27b^2}$, $V_{mc} = 3b$, $T_c = \frac{8a}{27bR}$, ce qui donne l'équation générale $P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$.

Si on mesure le *facteur de compressibilité* Z obtenu par $Z = \frac{PV_m}{TR}$ suivant les différents gaz et que l'on compare à celui obtenu par le calcul l'adéquation est quasi-optimale¹.

Quelles sont les interprétations physiques de ces valeurs ? Représentons une isotherme avec $T < T_c$:

¹ Voir Prigogine et Kondepudi, *Thermodynamique*, p 31.

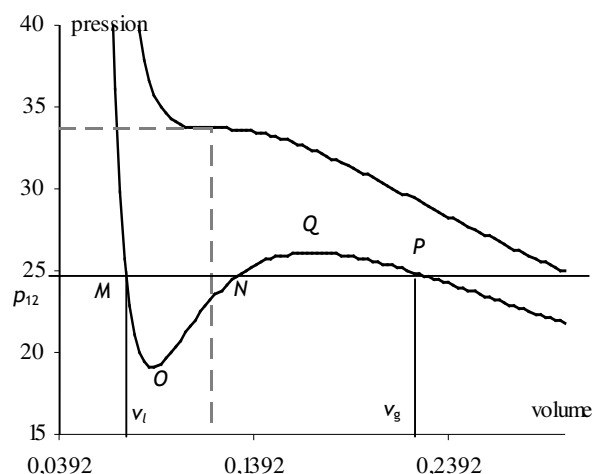


fig. 2 : Règle du levier de Maxwell

A une pression p_{12} peuvent correspondre deux volumes distincts ; chacun de ces volumes correspond alors à un état différent de la matière : à v_l l'état liquide, à v_g l'état gazeux. La température critique correspond à un seuil au dessus duquel on ne peut pas liquéfier le gaz, et ceci quelle que soit la pression.

Plus fort encore pour la température de la courbe à bosses les deux états de la matière coexistent : pour 1 mole les proportions molaires x_1 et $x_2 = 1 - x_1$ sont les parties liquides et gazeuses ; à l'équilibre thermodynamique l'intégrale de $p(V)$ le long de la ligne fermée $MONQPM$ doit être nulle ce qui donne

$$\int_M^N p dV + \int_N^P p dV + \int_P^Q p_{12} dV + \int_Q^M p_{12} dV = 0 ,$$

soit encore

$$\int_N^M (p_{12} - p) dV + \int_N^P (p - p_{12}) dV = 0$$

d'où

$$\int_M^N (p_{12} - p) dV = \int_N^P (p - p_{12}) dV .$$

Il existe alors un point N_0 de la courbe où cette égalité est vérifiée ; ce point N_0 détermine un segment M_0P_0 . Au point P_0 la matière est entièrement dans l'état gazeux et occupe un volume v_{0g} , au point M_0 elle est entièrement dans l'état liquide et occupe un volume v_{0l} ; à chaque point S du segment M_0P_0 la matière occupe un volume $V_s = x_1 v_{0l} + x_2 v_{0g} = x_1 v_{0l} + (1 - x_1) v_{0g}$.

C'est la « règle du levier » de Maxwell (par analogie avec le th. des moments de la Mécanique) que nous allons regarder de plus près.

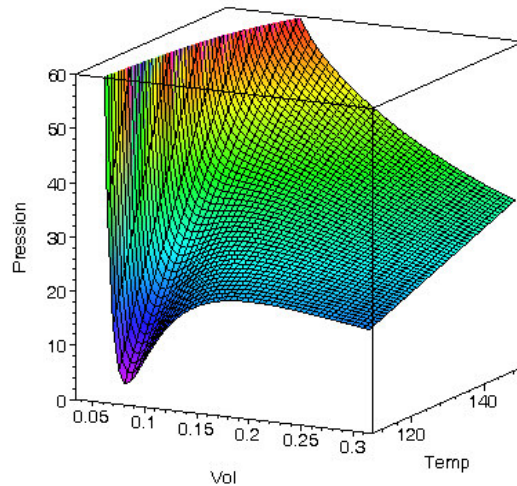


fig. 3 : Vue de P en fonction de V et T

3. Retour aux équations

En Thermodynamique la plupart des équations sont obtenues de manière empirique, particulièrement dans l'équation du viriel. L'essentiel de la validation est alors obtenu par comparaison des résultats mathématiques aux résultats expérimentaux.

Par exemple on peut considérer que l'équation des gaz parfaits $PV = NkT$ n'est que le début du développement en série suivant :

$$PV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

où $B(T)$ est le premier coefficient du viriel, $C(T)$ le deuxième, etc. On peut également à faible pression effectuer le développement en puissances de $\frac{N}{V}$ (puisque dans ce cas on estime que la loi des gaz parfaits règne en maître), ce qui donne

$$PV = NkT + B'(T)\frac{N}{V} + C'(T)\frac{N^2}{V^2} + \dots$$

également appelé développement du viriel.

Dans le même ordre d'idées reprenons l'équation de Van der Waals : $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ et

considérons que $pV \approx NkT \Leftrightarrow pV_m \approx kT$. On obtient alors

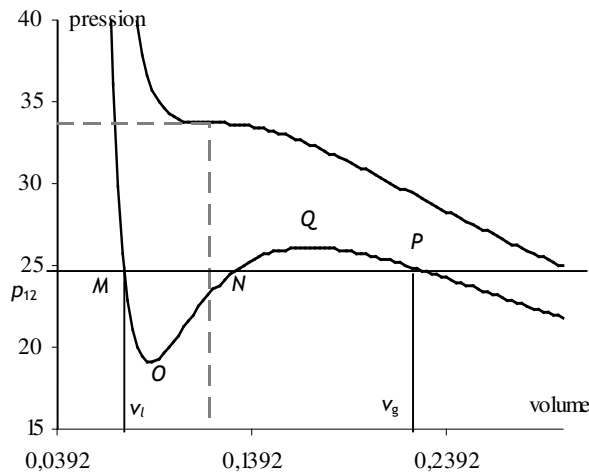
$$p + \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m - b} \Leftrightarrow \left(p + \frac{p^2}{(kT)^2} a \right) (V_m - b) = RT \Leftrightarrow pV_m = \frac{RT}{1 + a \frac{p}{(kT)^2}} + pb.$$

Pour des pressions faibles et des températures élevées on a $\frac{p}{(kT)^2}$ est très inférieur à 1 et on peut faire un développement limité du dénominateur :

$$pV_m = kT \left(1 - a \frac{p}{(kT)^2} + a^2 \frac{p^2}{(kT)^4} - \dots \right) + bp = kT + \left(b - \frac{a}{kT} \right) p + \frac{a^2}{(kT)^3} p^2 - \dots ;$$

on a alors un nouveau développement du viriel ; à température élevée le premier coefficient tend vers b , soit le volume occupé par une molécule.

Comme vous avez dû vous en apercevoir en traçant les isothermes, certaines montrent des régions à pression négative ainsi que des régions mécaniquement instables (là où la dérivée de p par rapport à V est positive), régions où le gaz pourrait se comprimer lui-même... En fait ce sont les transitions de phase qui permettent de lever ces contradictions :



Si on reprend notre figure pour une isotherme donnée, en partant du point P on voit que le volume augmente puis diminue jusqu'à N ; à pression constante (sur la ligne (PN)) le volume de gaz diminue et passe en phase liquide ; pendant tout ce temps il existe une « surpression » que l'on appellera *pression de vapeur* p_v ; lorsqu'on arrive en N cette pression de vapeur s'annule puis devient négative, on entre dans la phase de sublimation ; en fait si on avait alors des pressions négatives cette partie de la sublimation ne se produirait pas, le gaz passerait directement à l'état liquide (de N à M).

Considérons maintenant l'énergie interne du gaz $U(V, T)$, fonction ne dépendant que du volume pour une température donnée. La différence d'énergie entre V_g et V_l est donnée par

$$\Delta U = T(S_l - S_g) - \int_{V_g}^{V_l} p(V) dV$$

où S_g et S_l sont les entropies des phases gazeuse et liquide pures. En fait ΔU peut se calculer le long d'une trajectoire à pression constante ($p(V) = p_v$) ou le long d'une isotherme (U est une différentielle exacte) ; on a donc

- à pression constante $\Delta U = T(S_l - S_g) - \int_{V_g}^{V_l} p_v dV = T(S_l - S_g) - p_v (V_l - V_g) ;$

- à température constante $\Delta U = T(S_l - S_g) - \int_{V_g}^{V_l} \frac{NkT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} dV$, soit après intégration

$$\Delta U = T(S_l - S_g) - NkT \ln \frac{V_l - Nb}{V_g - Nb} - aN^2 \left(\frac{1}{V_l} - \frac{1}{V_g} \right).$$

En égalant ces résultats on tire

$$p_v (V_l - V_g) = NkT \ln \frac{V_l - Nb}{V_g - Nb} + aN^2 \left(\frac{1}{V_l} - \frac{1}{V_g} \right)$$

ce qui permet théoriquement de déterminer p_v ainsi que V_l et V_g avec l'aide de l'équation initiale.

En fait il y a une interprétation géométrique beaucoup plus simple : $p_v(V_l - V_g)$ est l'aire du rectangle sous le segment PM , l'autre intégrale est l'aire sous l'isotherme de Van der Waals entre P et M , ces deux aires doivent donc être égales. On en déduit donc que les deux aires délimitées par PQN et NOM sont égales ; les deux calculs sont équivalents.