



SWISS
PLASMA
CENTER

Faculté des Sciences de Base
Section de physique

Physique Générale II

Equation des gaz réels ou Equation de Van der Waals

Notes de cours du 19 mars 2020

Prof. Ivo Furno

PPB 119
1015 Lausanne
Switzerland

Éditées par Benoît Labit
mis à jour le 2023-03-16 à 13:54:19

Avertissement : ces notes de cours ont été rédigées en urgence pendant la crise covid-19 et la fermeture du campus EPFL. Des "coquilles" peuvent s'être glissées et seront corrigées au fur et à mesure. Merci de votre compréhension.

Table des matières

1.1	Dérivation de l'équation	3
1.2	Interprétation graphique	4
1.3	Palier de liquéfaction	5
1.4	Transition de phase	5

Equation des gaz réels dite équation de Van der Waals

1.1 Dérivation de l'équation

Rappel des hypothèses définissant un gaz parfait :

1. Grand nombre de molécules N de masse m , qui suivent les lois de Newton.
2. Le volume des molécules est négligeable.
3. Energie cinétique \gg énergie potentielle : les molécules subissent les influences des autres molécules uniquement lorsqu'elles rentrent en collision (à courte distance).
4. Toutes les collisions sont élastiques (conservation de l'énergie E et de la quantité de mouvement p).

Pour construire un modèle de gaz réel, nous allons modifier les hypothèses 2) et 3) et les conséquences de ces nouvelles hypothèses nous permettent de dériver l'équation d'état des gaz réels dite équation de Van der Waals.

2. **Le volume des molécules n'est pas totalement négligeable** : $r_{\text{mol}} \ll L$ où r_{mol} est la dimension linéaire d'une molécule et L est la distance typique entre molécules (dimension linéaire du système physique). Si le volume des molécules n'est plus négligeable, ce volume occupé n'est plus disponible pour le mouvement des molécules :

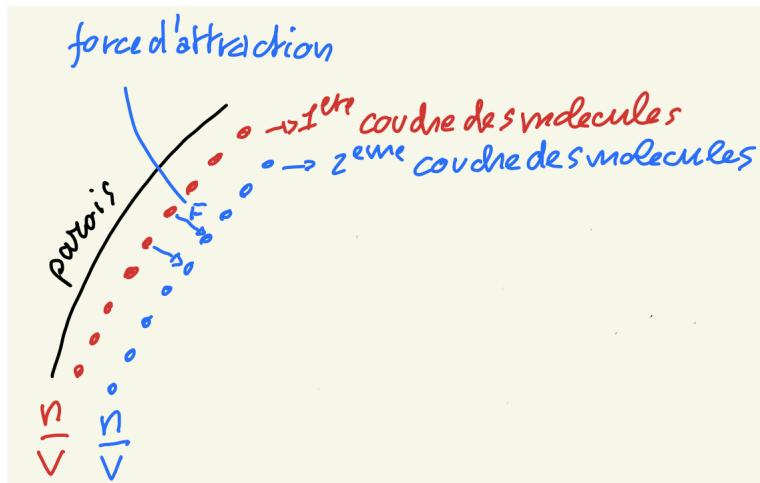
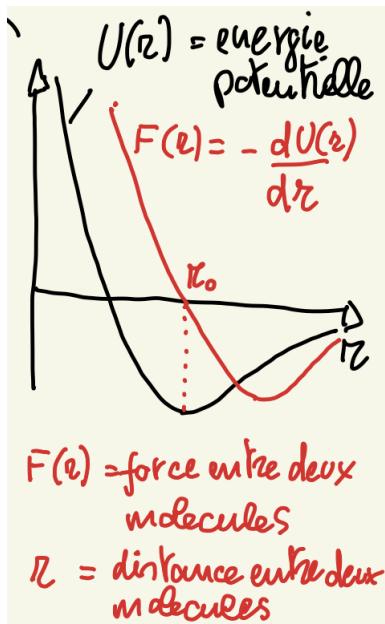
$$\text{gaz parfait} : V \longrightarrow \text{gaz réel} : V - nb$$

où n est le nombre de moles et b est le volume occupé par une mole. L'équation d'état s'en trouve modifiée :

$$\text{gaz parfait} : pV = nRT \longrightarrow \text{gaz réel} : p(V - nb) = nRT \quad \text{ou} \quad p = \frac{RT}{V/n - b}.$$

Remarquons tout de suite qu'à volume donné, la pression est plus élevée pour un gaz réel que pour un gaz parfait puisque $\frac{RT}{V/n - b} > \frac{RT}{V/n}$ ($b > 0$).

3. **Les interactions ont lieu à une certaine distance au delà de la taille géométrique des molécules** (voir figure) :
 - $r > r_0 \rightarrow$ faible attraction
 - $r < r_0 \rightarrow$ répulsion



Au bord du récipient, la **première couche** de gaz est retenue par la **deuxième couche** et la pression s'en trouve réduite d'un facteur $\frac{n}{V} \times \frac{n}{V}$. La pression se modifie comme suit :

$$\text{gaz parfait : } p \longrightarrow \text{gaz réel : } p - a \left(\frac{n}{V} \right)^2,$$

où a est une constante qui dépend du gaz.

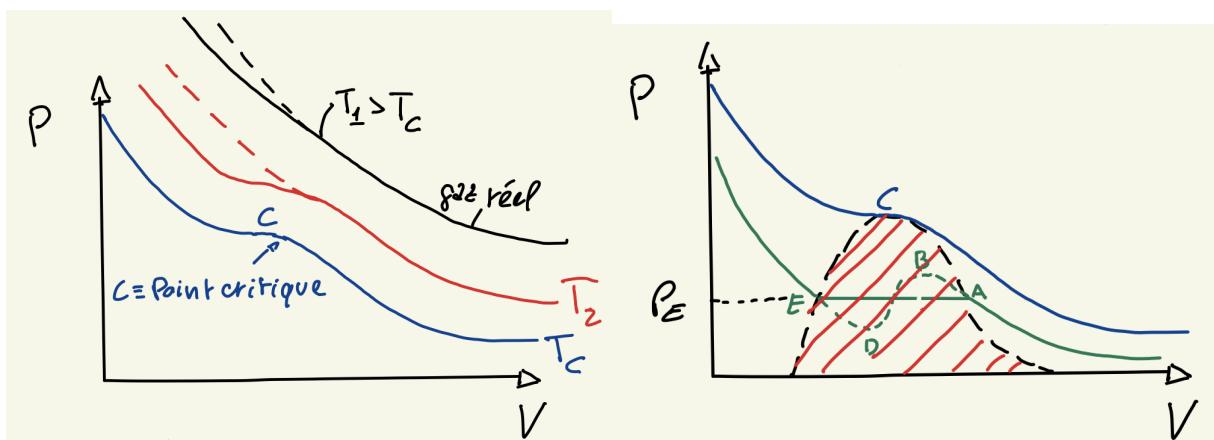
En remplaçant les modifications pour le volume V et pour la pression p dans l'équation d'état des gaz parfaits, on obtient **l'équation de Van der Waals** :

$$p = \frac{RT}{V/n - b} - \frac{a}{(V/n)^2} \quad \text{ou} \quad \left[p + \frac{a}{(V/n)^2} \right] \left[\frac{V}{n} - b \right] = RT,$$

où a et b sont des constantes qui dépendent du gaz. Par exemple, pour le gaz CO_2 , on a $a = 3.6 \times 10^{-3} \text{ N.m}^4.\text{mol}^{-2}$, $b = 4.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$.

On retrouve la loi des gaz parfaits si la température ou la pression ou le volume sont grands ainsi que pour une faible densité (gas dilué) : $\frac{V}{n} \rightarrow \infty$.

1.2 Interprétation graphique



- Pour $T \gg T_c$, la loi des gaz parfaits est bien suivie, surtout pour les grands volumes (haute dilution)
- Pour $T_c < T_2 < T_1$, la loi des gaz parfaits est moins bien suivie pour les grands volumes.
- Le point **C** est un point particulier appelé point d'inflection ou **point critique**. La température T_c est appelée température critique.
- Pour $T < T_c$, il existe une zone **A** → **E** avec un minimum (**D**) et un maximum (**B**). Cependant dans la plupart des cas expérimentaux, on observe une région plate : la pression ne varie pas.

1.3 Palier de liquéfaction

Au point **A**, des gouttes de liquide se forment, c'est une transition de phase. En diminuant le volume, le gaz se condense de plus en plus. Au point **E**, la liquéfaction est totale ! La zone **A** → **E** est le *palier de liquéfaction* et la pression du palier est appelée *pression de vapeur saturante*. Dans la région hachurée rouge (figure ci-dessus), les phases liquide et gazeuse coexistent.

Une diminution de volume à partir du point **E** entraîne une augmentation très rapide de la pression puisque les liquides sont faiblement compressibles.

Pour $T > T_c$, seul l'état gazeux est accessible quelle que soit la pression. Tandis que pour $T < T_c$, on peut obtenir l'état liquide en rapprochant les molécules suffisamment, en réduisant soit V soit p .

La température critique dépend du gaz :

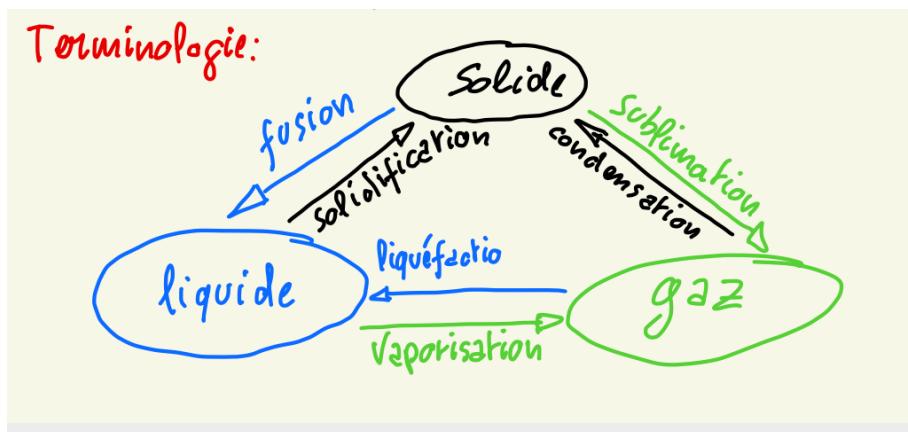
substance	T_c (°C)	p_c (atm)
H ₂ O	374	218
O ₂	-118	50
H ₂	-239	12.8

On remarque qu'il est difficile d'obtenir de l'oxygène liquide juste en comprimant le gaz puisqu'il faut le refroidir à $T < -118^\circ\text{C}$.

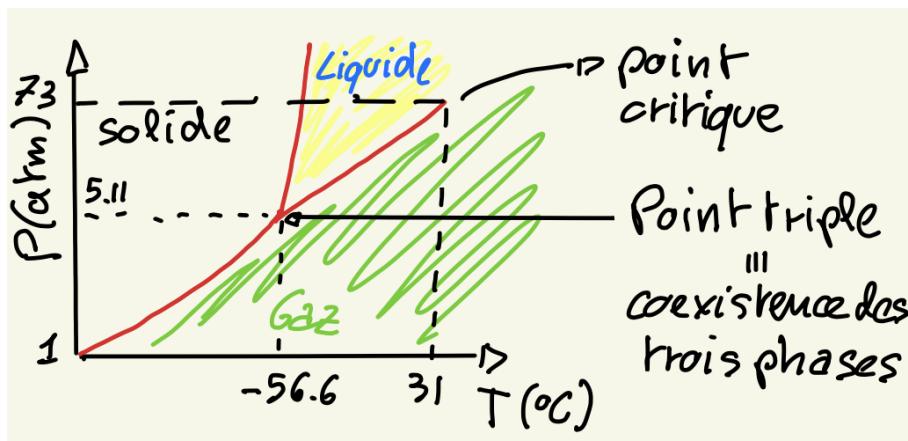
1.4 Transition de phase

Avec le palier de liquéfaction, nous avons vu le premier exemple de transition de phase : gaz ⇔ liquide. On entend ici par *phase*, une "façon" d'arranger les composantes microscopiques donnant lieu à certaines propriétés macroscopiques. Par exemple :

- métal normal → métal supraconducteur
- ferromagnétisme → paramagnétisme
- différentes structures de cristaux
- solide → liquide → gaz → plasma



Les transitions de phase peuvent être visualisées et représentées dans des diagrammes de phase 3D ($p - V - T$), mais un diagramme $p - T$ est très souvent utilisé, représenté ici pour le CO_2 :



Le point triple peut être utilisé comme point de calibration. Pour le CO_2 , la sublimation (transition solide \rightarrow gaz) peut avoir lieu à pression atmosphérique. En général, la pente de la courbe séparant les phases solide et liquide est positive : le long de cette courbe, si p augmente, T augmente aussi.

Cependant l'eau (H_2O) est une exception notable : la pente de la courbe séparant les phases solide et liquide (courbe s-l) est négative ! Ceci signifie que l'on peut fondre de la glace à 0°C en augmentant la pression (voir vidéo de l'expérience). Cette propriété fait que les lames très affutées des patins créent une couche d'eau qui limite les frottements. Elle permet également aux glaciers d'avancer en faisant coulisser tout le glacier comme si c'était un liquide en fondant la base du glacier.

