

**Titre :** T11 Fluide de Van der Waals

**Présentée par :** Richard Wild

**Rapport écrit par :** Richard Wild

**Correcteurs :** Julien Froustey et Jules Fillette

**Date :** 12/05/2020

**Bibliographie de la leçon :**

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
<b>Thermodynamique</b>	<b>J.P Pérez</b>		
Cours de Patrick Puzo ( <a href="https://users.lal.in2p3.fr/puzo/thermo/cours_thermo.pdf">https://users.lal.in2p3.fr/puzo/thermo/cours_thermo.pdf</a> )			
TD de Jules Fillette			

**Plan détaillé**

Niveau choisi pour la leçon : Licence

Prérequis :

- 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> principe, fonctions d'états
- Modèle du gaz parfait
- Coefficients calorimétriques
- Coefficient de compressibilité isotherme

## **I)Le gaz de Van der Waals**

### **A)Nécessité d'un nouveau modèle : Existence d'interaction**

Sur slide, présentation de diagramme d'Amagat et de Clapeyron pour différents gaz : on observe que le modèle du gaz parfait ne décrit pas bien les gaz réels.

Pour y remédier on prend en compte les interactions entre particules de gaz : présentation du potentiel de Lennard Jones (une zone d'interaction répulsive, puis une zone d'interaction attractive)

### **B)Modèle de Van der Waals**

On « corrige » l'équation des GP en prenant en compte les interactions

Répulsion : terme correctif de volume

Attraction : terme correctif de pression

On aboutit à l'équation d'état de VdW

On retrouve bien le GP pour des gaz dilués

=>Transition : Qu'est ce que ça nous dit de plus par rapport au GP ?

### **C)Energie et entropie d'un gaz de VdW**

On déduit de la relation précédente le coefficient calorimétrique  $\alpha$

On exprime  $dU$  et  $dS$  en fonction de  $\alpha$

On retrouve les formules connues pour le GP avec un terme correctif dépendant de  $a$  pour  $U$  et un terme correctif dépendant de  $b$  pour  $S$

=>Un GP reste toujours gazeux, qu'en est il pour le VdW ?

## **II)Transition liquide vapeur d'un fluide de Van der Waals**

### **A)Allure des isothermes**

Slide : Présentation d'isotherme d'un fluide de VdW dans un diagramme de Clapeyron.

On voit apparaître un point d'inflexion des isothermes à partir d'une certaine température

=> Recherche du point critique à partir du système donné par les dérivées première et seconde de  $P$  par rapport à  $V$  à  $T$  constant

(Système posé, résultat donné)

Que déduire de cette forme d'isotherme => changement d'état

### **B) Transition liquide Vapeur**

On regarde le coefficient de compressibilité isotherme, pour  $T < T_c$  une portion de l'isotherme présente un coefficient de compressibilité négatif (branche instable) et pour une même pression on peut avoir deux états stables => une phase liquide et une phase gazeuse.

A une pression donnée on regarde l'enthalpie libre pour savoir quelle phase est la plus stable.

Etude de la transition liquide-vapeur par construction de Maxwell (non faite par manque de temps.)

### Questions posées par l'enseignant

-Tu peux rappeler les différentes hypothèses du modèle du GP ? Est-ce que les particules s'entrechoquent, sont-elles ponctuelles ?

-Est-ce que  $PV=nRT$  est une description équivalente au Gaz Parfait ?

-Est-ce que tu connais une autre description équivalente ?

3 définitions (équivalentes) du gaz parfait :

- Le modèle microscopique : particules quasi-ponctuelles (volume négligeable devant le lpm), qui n'interagissent que via collisions.
- L'équation d'état  $PV = nRT$
- Le fait de satisfaire aux deux lois de Joule :  $U(T)$  et  $H(T)$  (en toute rigueur, ce sont les quantités molaires qui ne dépendent que de  $T$ )

-Est-ce que le gaz de VdW satisfait aux lois de Joule ? Est-ce que c'est évident ?

De manière évidente, ce n'est pas un gaz parfait, donc non.

-Il y a un ou plusieurs fluides de VdW ?

-Qu'est ce qui change entre différents fluides de VdW ?

(la valeur des paramètres  $a$  et  $b$ )

-Il y a un ou plusieurs GP ? Est-ce qu'on a la même liberté que pour VdW avec les paramètres  $a$  et  $b$  ?

-Une équation d'état ça décrit parfaitement un fluide ? Pour le GP la capacité thermique est la même pour toutes les températures ?

Discussion un peu embêtante sur la différence entre un modèle général et ses différentes implémentations. Plus précisément :

- Il y a « un » modèle du gaz parfait (avec les 3 définitions données plus haut), qui fixe entièrement l'équation d'état. Cependant, **une équation d'état ne décrit pas complètement les propriétés thermodynamiques d'un système** (à la différence d'une *relation fondamentale* type  $U = U(S,V,n)$  ; cf. Diu) : une manière simple de le voir est de considérer la capacité thermique d'un gaz parfait, qui n'est pas fixée par les définitions précédentes. Pour un gaz monoatomique, on a toujours  $C_V = (3/2)R$ , pour un gaz diatomique cela dépend de la température (gel des degrés de liberté).
- De même, il y a « un » modèle de Van der Waals, mais avec une liberté supplémentaire par rapport au gaz parfait : les valeurs des coefficients  $a$  et  $b$ . Cela correspond à la description phénoménologique des interactions dans un gaz (typiquement celles de Van der Waals, qui peuvent être très différentes selon les espèces).

-Pour les VdW on aura des comportements différents suivant les valeurs de  $a$  et  $b$  ?

(non on peut réexprimer l'équation d'état en fonction des coordonnées du point critique)

-On donne un nom à ce résultat ?

(Principe des états correspondants)

On peut en effet écrire l'équation en coordonnées réduites, pour laquelle les coefficients  $a$  et  $b$  disparaissent (ils sont « cachés » dans le passage des vraies variables thermodynamiques aux variables réduites). Cela montre l'universalité du comportement du fluide de VdW.

- Tout ce que tu as dit, ça s'applique au fluide de VdW, seulement au gaz ou seulement au liquide ?
- Est-ce qu'on s'attend à ce que ça décrive aussi bien les gaz que les liquides ?

Attention au vocabulaire, le modèle de VdW décrit les états liquide comme gaz (puisqu'il décrit notamment la transition liquide vapeur !), mais sans doute pas avec la même justesse. On peut notamment justifier plus ou moins rigoureusement l'équation d'état pour des gaz dilués, mais en augmentant la densité on en reste purement à la discussion phénoménologique.

- Dans Lennard Jones tu peux justifier physiquement le terme en  $1/r^{12}$  et  $1/r^6$  ?  
( $1/r^6$  interaction dipôle-dipôle,  $1/r^{12}$  juste parce que c'est pratique pour les calculs)
- Qu'est ce qui fait qu'à courte distance on a répulsion ?

Les différentes interactions de VdW dérivent d'un potentiel en  $1/r^6$  (le préfacteur dépendant du moment dipolaire, de la polarisabilité...). Cette dépendance correspond à la décroissance classique du champ dipolaire électrostatique en  $1/r^3$ , et à la moyenne statistique sur les différentes orientations de l'énergie d'interaction  $-\vec{p} \cdot \vec{E}$ , qui fait sortir un  $1/r^3$  supplémentaire. Le terme répulsif (qui représente notamment la répulsion de Pauli) est choisi ad hoc, et a l'avantage d'être pratique pour les calculs.

- Pour VdW est qu'on considère vraiment le volume que prennent les particules ?  
(On considère le volume que ne peut pas occuper une particule du fait de la présence d'une autre particule)

-En lien avec Lennard Jones, à quel paramètre peut tu relier ce covolume ?  
Il ne s'agit pas nécessairement du volume propre d'une particule, mais du volume inatteignable représenté par la barrière répulsive dans le potentiel d'interaction.

- Comment tu justifies les signes des termes correctifs ?
- On a diminution de quelle pression ? (pression mesurée)
- Pourquoi le terme est en  $n^2/V^2$  ?

Attention, il faut être très précis et clair. La *pression* du gaz, qui est la pression mesurée, correspond à la force pressante exercée sur une paroi. Elle possède deux contributions : une cinétique (qui est celle calculée dans le modèle du GP), et une « moléculaire », qui est l'apport du modèle de VdW. Cette seconde contribution est *négative* puisque, à cause des interactions attractives, les particules « cognent moins contre la paroi ». De plus, ce terme croît avec le nombre d'interactions, donc avec le nombre de paires de particules, soit un terme proportionnel à  $\left(\frac{n}{V}\right)^2$  (plus précisément en termes de dénombrement, il s'agirait d'un terme proportionnel à  $N(N-1) \simeq N^2$  pour  $N$  grand).

- Est-ce qu'il y a une autre méthode aux faibles pressions pour décrire plus précisément le gaz que le modèle du GP, mais qui ne nécessite pas une équation fermée comme celle de VdW ?  
Comment on appelle ces développements perturbatifs ?  
Il s'agit de développements dits « du Viriel », pouvant être des développements en pression ou en densité (cf. Diu).

- a et b ont quelle unité ? Ordres de grandeurs ? b est homogène à quoi ?
- Ils varient beaucoup d'un gaz à l'autre ces paramètres ? De quoi dépendent ces paramètres ?

Il est impensable, dans une leçon sur le modèle de Van der Waals, de ne pas donner des valeurs de ces coefficients !! Cela permet de plus de discuter la physique qu'ils représentent, et pourquoi a va prendre des valeurs beaucoup plus dispersées que  $b$ .

Le covolume  $b$  est homogène à un volume molaire. Le coefficient  $a$  dépend énormément des interactions en jeu dans le gaz (Debye, Keesom, London).

-Est-ce qu'on peut interpréter le deuxième terme dans l'expression de l'énergie interne ?

Une formule importante telle que

$$U_{VdW} = U_{GP} - \frac{an^2}{V}$$

Doit être abondamment commentée ! Le premier terme, identique au GP, correspond à l'énergie cinétique microscopique, tandis que le second est la contribution de l'énergie potentielle d'interaction.

-Comment on exprime les coefficients calorimétriques ? Quel théorème est massivement utilisé ? (Schwarz)

-Pour passer de  $dS$  à  $\Delta S$ , est ce que tu as fait une hypothèse de plus pour intégrer ?

-Pour le gaz de VdW,  $C_V$  est indépendant du volume, c'est une réalité ou une hypothèse ?

Par définition,

$$dU = C_V dT + (l - P) dV$$

Et  $l = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = P + \frac{n^2 a}{V^2}$ . D'où :

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial (l - P)}{\partial T} \right|_V = 0$$

Le fait que  $C_V$  ne dépende pas du volume est donc une conséquence du modèle. Or on observe expérimentalement (cf. cours de P. Puzo, p 126) que la capacité thermique des gaz dépend du volume.

Par contre, supposer  $C_V$  indépendante de la température est bien une hypothèse.

-Qu'est ce qu'il se passe si on fait subir une détente de Joule Gay-Lussac à un gaz de VdW ?

Tu peux le montrer en deux lignes ? C'est quoi une détente de Joule Gay-Lussac ?

(Un gaz de VdW se refroidira toujours, on peut le montrer facilement en prenant l'expression de l'énergie interne  $U(VdW) = U(GP) - n^2 a / V$ , sur la détente  $\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T < 0$ .)

Pour une détente de Joule Gay-Lussac (détente adiabatique dans le vide), on a  $\Delta U = 0$ . Cela correspond pour un GP à  $\Delta T = 0$  (1<sup>ère</sup> loi de Joule), mais pour un gaz de VdW :

$$\Delta T = - \frac{an^2}{C_V} \frac{\Delta V}{V_i V_f}$$

Ce terme est toujours  $< 0$  (ce qui vient profondément du fait que  $b$  est supposé indépendant de la température).

Un argument classique pour expliquer qu'on s'attend à un refroidissement du gaz lors de la détente :  $\langle r \rangle$ , distance intermoléculaire moyenne, augmente, donc l'énergie potentielle d'interaction aussi (cf. potentiel de Lennard-Jones), par conservation de  $U$  l'énergie cinétique doit diminuer, donc la température aussi. Mais on confond ici  $\langle V(r) \rangle$  et  $V(\langle r \rangle)$ . Aux hautes températures, les particules peuvent devenir très proches et la répulsion prédomine dans la moyenne de  $V$  : éloigner les particules va alors diminuer  $\langle V \rangle$ . Par conservation de  $U$ , la température va alors augmenter.

Il existe donc une *température d'inversion*, pour tous les gaz : en-dessous, une détente de Joule Gay-Lussac provoque le refroidissement du gaz, au-dessus elle provoque son échauffement. Pour l'hélium cette température est de 200 K, pour l'hydrogène 800 K et pour les autres gaz  $> 2500$  K. C'est pourquoi dans les conditions usuelles, l'hélium est le seul contre-exemple au refroidissement des gaz lors de cette détente.

Ce sujet est discuté plus en détail dans le complément 6.C du Diu, notamment p274. L'argument qualitatif correct pour discuter le refroidissement/réchauffement d'un gaz est présenté dans l'article <https://aapt.scitation.org/doi/10.1119/1.17417>.

-L'allure des isothermes du Gp qu'est-ce que c'est ? (*hyperboles*)

-Pour ta dernière partie, peux-tu nous résumer les grandes étapes du raisonnement ?

1) On trace les isothermes

2) On identifie les parties non-physiques + la nécessaire coexistence de deux phases

3) En raisonnant avec l'enthalpie libre, on identifie la pression de vapeur saturante (règle du palier de Maxwell)

Pourquoi un coefficient de compressibilité négatif ça pose un problème ? Stabilité mécanique d'un fluide. L'argument mathématique détaillé est donné par exemple dans le Pérez.

Qualitativement, prenons un gaz dans une enceinte avec une paroi mobile, à l'équilibre. Imaginons que la paroi se déplace infinitésimalement de sorte que  $\Delta V > 0$ . Si on suppose *par l'absurde* que  $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$ , alors la pression va augmenter. La paroi est donc poussée, augmentant encore le volume, donc la pression... bref, c'est instable.

Pourquoi on regarde l'enthalpie libre sur cette transformation ? (c'est le potentiel thermodynamique dans la transformation évoquée)

Quelles sont les limites du modèle de Van der Waals ?

On peut citer plusieurs limites :

- Ce modèle ne décrit qu'un état fluide... pourtant, il existe des solides !
- La capacité thermique dépend du volume (cf. discussion plus haut).
- Mauvais résultats pour la détente de Joule Gay-Lussac, notamment de l'hélium.
- Mauvaise description du point critique. On peut par exemple citer le facteur de compressibilité critique qui devrait valoir  $3/8$ , mais varie plutôt entre 0,2 et 0,3 (cf. cours de P. Puzo ou Wikipédia).

Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ce modèle marche relativement bien pour expliquer les déviations au GP, notamment pour les gaz nobles !

Ça a été reconnu le modèle de Van der Waals ?

Prix Nobel de 1910, pour les travaux de Van der Waals sur « l'équation d'état des gaz et des liquides ».

### Commentaires donnés par l'enseignant

Il faut être hyper clair et précis sur cette leçon, ce qui a gravement manqué à ta présentation. C'est le genre de leçon où l'on peut répéter et où il faut absolument répéter. En répétant tu aurais été beaucoup plus clair et concis ce qui t'aurait permis de finir la transition liquide vapeur. Quand on se rend compte qu'on n'a pas le temps, il ne faut pas faire comme si de rien n'était, par exemple sur la dernière partie tu aurais dû citer clairement les grandes étapes du raisonnement en donnant les mots clés, pour limiter la casse auprès du jury.

Sur le plan, on aurait pu parler des détente et surtout parler des limites du modèle de VdW qu'on peut disséminer tout au long de la leçon.

L'intro est un peu bancal et recoupe trop la première partie.



## Partie réservée au correcteur

### Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.)

La présentation a pâti d'un manque de clarté et d'efficacité. Sur les deux points où Richard était attendu au tournant (justification/interprétation des nouveaux termes dans l'équation d'état ; transition liquide/vapeur), il fallait être beaucoup plus précis, ce qui aurait été le cas s'il avait pu répéter.

La progression adoptée était justifiée : on introduit l'équation d'état et les différences avec le gaz parfait, puis on explore encore plus la richesse de ce nouveau modèle, avec la transition liquide/vapeur.

### Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates

Notions fondamentales :

- Interactions entre particules (ce qui manque dans le gaz parfait)
- Équation d'état de VdW, justification/interprétation du covolume et de la pression moléculaire
- Conséquences thermodynamiques : énergie interne
- Transition liquide/vapeur : isothermes, partie non-physique, palier de Maxwell
- Point critique
- Quelques limites du modèle

Notions secondaires :

- Discuter une détente (Joule Gay-Lussac, Joule-Thomson est plus lourde en calculs)
- États métastables

### Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)

Ne pas hésiter à utiliser des programmes numériques pour la construction de Maxwell. Les propriétés des gaz réels (diagrammes thermodynamiques) sont aussi très appréciées.

### Bibliographie conseillée

*Thermodynamique*, Diu et al.

(Pour la justification de l'équation d'état avec des outils de physique statistique : *Physique statistique*, Diu et al.)

Pérez de Thermodynamique