

TD n° 2: Le gaz de Van der Waals

Mars 2015

1 Le gaz de van der Waals et la transition liquide-vapeur

L'équation d'état de van der Waals pour un gaz de N molécules s'écrit

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT, \quad (1)$$

où a et b sont deux constantes positives.

- 1) Quelle est l'origine physique des différences entre cette équation d'état et celle des gaz parfaits ?
- 2) Dédurre qualitativement de l'équation d'état l'allure des courbes isothermes $P(V)$ pour différentes températures.
- 3) Montrer qu'il existe une température pour laquelle l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente horizontale, qu'on appellera *point critique*. Donner ses coordonnées (P_c, T_c, V_c) en fonction de a et b .
- 4) On définit les grandeurs adimensionnées $\hat{P} = \frac{P}{P_c}$, $\hat{V} = \frac{V}{V_c}$ et $\hat{T} = \frac{T}{T_c}$. Montrer que l'équation d'état s'écrit alors :

$$\left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2}\right) \frac{3\hat{V} - 1}{8} = \hat{T} \quad (2)$$

1.1 Rectification des isothermes et transition de phase

On se placera dans cette partie à N et $T < T_c$ fixés. Remarquons qu'il existe alors un intervalle de pression pour lequel on trouve trois valeurs possibles pour V , ce qui ne semble pas raisonnable.

- 5) Quelle est la relation entre la fonction $P(V, N, T)$ et l'énergie libre $F(V, N, T)$?
- 6) On introduit la fonction associant à V la grandeur $F(V, N, T) + P_0 V$ où P_0 est une pression quelconque fixée. Combien cette fonction a-t-elle d'extrema ? Dessiner son allure pour plusieurs valeurs de P_0 . Quel est le lien avec l'enthalpie libre $G(P, N, T)$?
- 7) Dans le cas où il y a deux minima, montrer que la différence de profondeurs entre les minima peut s'écrire sous la forme d'une intégrale faisant intervenir la fonction $P(V)$. En déduire alors une caractérisation géométrique de la pression d'équilibre entre les deux phases de volumes différents. Cette caractérisation est appelée *construction de Maxwell*.

1.2 Exposants critiques

On s'intéresse maintenant aux exposants critiques qui caractérisent le comportement du fluide au voisinage de (P_c, V_c, T_c) .

- 8) L'exposant δ est défini par $|P - P_c| \propto |\rho - \rho_c|^\delta$ quand $T = T_c$, où ρ est la masse volumique. Déterminer δ .
- 9) La compressibilité isotherme est $\chi_T(T, V) = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$. Pour $T > T_c$, calculer l'exposant γ défini par $\chi_T(T, V = V_c) \propto (T - T_c)^{-\gamma}$.
- 10) Déterminer l'exposant β défini, pour T légèrement inférieur à T_c , par $\rho_l(T) - \rho_v(T) \propto (T_c - T)^\beta$, où ρ_l et ρ_v sont les masses volumiques du liquide et de la vapeur. Pour cela on posera $\hat{T} = 1 - \epsilon$ et $\hat{V} = 1 + \lambda$, et l'on développera l'équation d'état sous la forme

$$\hat{P} = 1 - 4\epsilon - \frac{3}{2}\lambda^3 + 6\epsilon\lambda + O(\lambda^4, \epsilon\lambda^2). \quad (3)$$

- 11) L'exposant α est défini par $C_V \propto |T - T_c|^{-\alpha}$. Calculer $F(V, N, T)$ à une fonction de la température près, en déduire une expression de C_V à l'aide de cette fonction inconnue, puis conclure en considérant la limite $V \rightarrow \infty$.

- 12) Le tableau suivant récapitule les valeurs d'exposants critiques obtenus expérimentalement pour la transition liquide-vapeur, ainsi que ceux obtenus pour différentes théories. Commenter les résultats précédents.

| Exposant | Données expérimentales | Modèle d'Ising 3D | Théorie de champ moyen |
|----------|------------------------|-------------------|------------------------|
| α | 0—0,14 | 0,12 | 0 |
| β | 0,32—0,39 | 0,31 | 1/2 |
| δ | 4—5 | 5 | 3 |
| γ | 1,3—1,4 | 1,25 | 1 |

Exercices supplémentaires

Les exercices suivants ne seront pas traités en TD ; ils sont là pour que vous puissiez vous exercer à la maison. Si ces exercices vous posent problème, nous vous invitons à venir aux séances de soutien pour en discuter.

2 Van der Waals et champ moyen

Dans le cas du gaz parfait, il est possible de calculer la fonction de partition Z puis d'en déduire les grandeurs thermodynamiques macroscopiques associées. Par contre, si on ne néglige pas les interactions entre particules, le calcul de Z est en général infaisable. On propose alors dans cet exercice d'effectuer une approximation de champ moyen pour évaluer l'influence des interactions sur l'équation d'état et les grandeurs thermodynamiques. On considérera un gaz constitué de N particules monoatomiques dans une enceinte de volume V en contact avec un thermostat à la température T . Dans le cas des gaz parfait, on rappelle que la fonction de partition s'écrit $Z = z^N/N!$ (d'après l'approximation de Maxwell-Boltzmann) avec $z = \frac{V}{\lambda_{th}^3}$ où $\lambda_{th} = \sqrt{2\pi\hbar^2\beta/m}$.

2.1 Prise en compte des interactions

- 1) Si on prend en compte l'énergie potentielle totale $U(\{\vec{r}_i\})$ due aux interactions entre particules, comment est alors modifiée la fonction de partition du gaz ?
- 2) Considérons le potentiel d'interaction $u(r)$ entre deux atomes séparés de r . On supposera dans la suite que ce potentiel est infini pour r inférieur à une distance d et de la forme $u(r) = -\varepsilon(d/r)^6$ pour r supérieur à d . Justifier cette modélisation.

2.2 Approximations de champ moyen

- 3) Exprimer alors U_0 , l'énergie potentielle moyenne vue par une particule due à l'ensemble des autres particules, en fonction de la densité et des paramètres du potentiel de paire.

Réponse : $U_0 = -\frac{4}{3}\pi d^3\varepsilon N/V$

- 4) Dans la cadre de l'approximation de champ moyen, et en ne prenant en compte que les interactions entre paires de particules, exprimer $U(\{\vec{r}_i\})$ en fonction de U_0 . Simplifier alors la fonction de partition du gaz.
- 5) Du fait des interactions répulsives à courte portée, l'intégrale sur les positions n'est plus égale à V^N . On cherchera à l'écrire sous la forme $(V - V_0)^N$, où V_0 est un volume exclu moyen par particule. Montrer que $V_0 \simeq N\frac{2}{3}\pi d^3$.
- 6) On introduit les coefficients $b = \frac{2}{3}\pi d^3$ et $a = \varepsilon b$. Exprimer alors la fonction de partition du gaz en fonction de celle du gaz parfait et de a et b .

Réponse : $Z = Z_{GP}[(1 - Nb/V)e^{\beta aN/V}]^N$

2.3 Calcul des grandeurs thermodynamiques macroscopiques

- 7) Calculer l'énergie libre et en déduire l'équation d'état de Van der Waals.
- 8) Calculer aussi l'énergie moyenne, la capacité calorifique à volume constant et l'entropie. Comparer avec les expressions obtenues dans le cas du gaz parfait.

Réponse : $U = 3NkT/2 - aN^2/V < U_{GP}$; $C_V = 3Nk/2$ comme le gaz parfait ;
 $S = Nk[-\ln(N\lambda^3/V) + 5/2 + \ln(1 - Nb/V)] < S_{GP}$