

# MODELISATION D'UN GAZ REEL : FLUIDE DE VAN DER WAALS

Il s'agit ici de modéliser par la Physique Statistique le comportement de fluides courants et d'établir l'équation de Van der Waals. L'idée est de partir d'un gaz de particules décrit de la manière la plus générale possible et de poser successivement des hypothèses, - en particulier sur la forme du potentiel d'interaction -, de façon à obtenir une équation d'état explicite du système.

On considère un ensemble de  $N$  particules en interaction. L'énergie interne de chacune des molécules  $j$  prises indépendamment au repos est donnée par un hamiltonien  $\varepsilon_j$ . Ce terme décrit par exemple les énergies de rotation, de vibration, d'excitation électronique... Par ailleurs, le centre de masse de la molécule  $j$  peut avoir un mouvement de translation de quantité de mouvement  $\vec{P}_j$ . On considère finalement l'énergie potentielle d'interaction entre molécules  $U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$  ou  $\vec{R}_j$  désigne la position du centre de masse de la molécule  $j$ . L'énergie totale du système s'écrit alors :

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j + \sum_{j=1}^N \frac{P_j^2}{2m} + U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (1)$$

Le gaz est enfermé dans une enceinte de volume fixe  $V$ , en contact avec un thermostat à température  $T$  (Ensemble canonique).

On suppose que les énergies d'excitation interne des molécules sont très largement supérieures à  $kT$ . En d'autres termes on peut considérer que les particules restent dans leur état fondamental, d'énergie  $\varepsilon$ . *Ecrire la fonction de la fonction de partition  $Z$  et la fonction d'énergie libre  $F$ . Simplifier en faisant apparaître la fonction :*

$$Y = \int \dots \int d\vec{R}_1 d\vec{R}_N e^{-\frac{U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)}{kT}} \quad (2)$$

D'autres approximations sont nécessaires si on veut expliciter plus précisément  $Y$ . On suppose maintenant que les interactions entre molécules sont des interactions à deux corps, représentées par le potentiel  $u(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|)$ . *Exprimer  $U$  en terme de ce potentiel à deux corps.* Dans la suite,  $u$  est décrit comme un potentiel de Lennard-Jones :

$$u(R) = u_0 \left( \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right) \quad (3)$$

*Donnez l'allure de ce potentiel et discutez-la. Que pensez-vous de l'utilisation d'un potentiel à deux corps ? Pour quel type de gaz s'applique-t-il ? Quels termes supplémentaires proposez-vous dans le cas de molécules plus complexes ?*

D'autres hypothèses sont nécessaires pour obtenir une expression analytique de  $Y$ . Dans un premier temps, on se place dans l'approximation champ moyen, i.e. :

$$U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \simeq \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N U_{eff}(\vec{R}_j) \quad (4)$$

où le potentiel effectif  $U_{eff}$  auquel est soumise la molécule  $j$  est la moyenne des "vrais" potentiels dus aux autres molécules :

$$U_{eff}(\vec{R}_j) = \sum_{i \neq j} \int_V u(|\vec{R}_j - \vec{R}_i|) P(\vec{R}_i) d\vec{R}_i \quad (5)$$

*Discuter ce type d'approximation. Exprimer maintenant  $Y$ , puis  $Z$ , en fonction de  $U_{eff}$ . Discuter.*

Reste maintenant à évaluer la probabilité  $P(\vec{R})$  pour une particule d'être à une position  $\vec{R}$ . La première idée qui vient à l'esprit est de supposer une distribution uniforme des particules dans le volume  $V$  de l'enceinte. *Que vaut  $U$  dans ce cas là ? Discutez.*

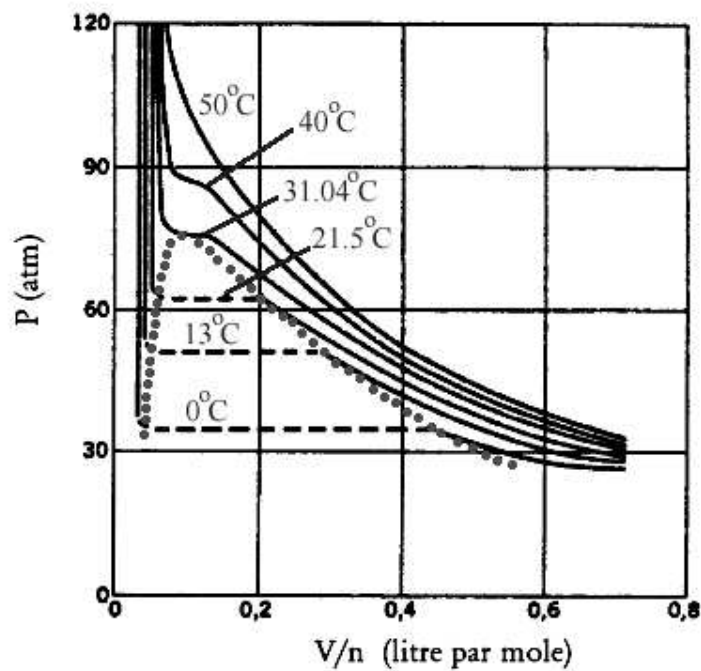
Une description plus précise apparaît donc nécessaire : il faut prendre en compte, - au moins qualitativement -, les corrélations sur les positions des particules si on veut une énergie finie. On se place dans l'approximation "sphères dures" : Lorsque le potentiel  $u$  est positif, on le remplace par un potentiel positif infini et lorsque il est négatif, on le remplace par sa valeur moyenne. En d'autre terme, en appelant  $\sigma_1$  tel que  $u(\sigma_1) = 0$  on a :

$$\begin{aligned} u^{SD}(R) &= \infty \quad \text{pour } R \leq \sigma_1 \\ u^{SD}(R) &= \int_{\sigma_1}^{\infty} u(R) dR = -a \quad \text{pour } R \geq \sigma_1 \end{aligned} \quad (6)$$

avec

*Discuter cet approximation. Que vaut alors le nombre de particules par unité de volume  $n(R)$  situé à une distance  $R$  d'une molécule donnée ? Expliciter  $U$ ,  $Z$  et  $F$  en fonction de  $N$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $a$  et  $b = 4\pi\sigma_1^3/3$ . En déduire l'équation d'état du fluide, dite équation de Van der Waals. Déterminer l'énergie interne, la capacité calorifique, l'entropie et le potentiel chimique.*

*Tracer l'allure des isothermes  $p_T(V)$ , ainsi que les courbes isothermes d'énergie libre  $F_T(V)$ . Pour certaines valeurs de  $P$  et  $T$ , on a  $(\partial p / \partial V)_T > 0$ . Discuter la stabilité thermodynamique de ces cas. Montrer que cela implique l'existence de deux phases, liquide et gaz. Définir les conditions de transition liquide gaz. Calculer les valeurs  $T_C$ ,  $P_C$  et  $V_C$  au point triple. La figure suivante représente ces isothermes mesurées expérimentalement dans le cas de  $CO_2$ . Comparer.*



**Figure 1** – Isothermes  $p_T(V)$  mesurées expérimentalement dans le cas de  $CO_2$ .

## Références

D.A. Mc Quarrie

*Statistical Mechanics*, (Chap XIV)

Harper & Row, 1976

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet

*Eléments de Physique Statistique*, (Chap III et complément III.G)

Herrmann, 1989

C.G. Gray & K.E. Gubbins

*Theory of Molecular Liquid, Vol 1 : Fundamentals*

Clarendon Press, 1984

J.A. Barker & D. Henderson

*What is a liquid ? Understanding the states of matter*

Rev. Mod. Phys. **48**, pp. 587, 1976