

L'équation d'état de Van der Waals

Patrick Eggli, octobre 2008

Une équation d'état met en relation la pression P et la densité ρ d'un fluide. La densité peut être exprimée en terme de masse, de quantité molaire de matière ou de nombre de particules. Il est fréquemment d'usage à ce que la densité ne soit pas directement explicitée pour des raisons pratiques ou de clarté. L'équation est dans ce cas formulée pour une quantité de matière de n moles contenue dans un volume V .

La température intervient également dans une équation d'état¹. Elle relie donc directement les trois variables d'état P , V et T utilisées en thermodynamique.

1. Equation d'état de Van der Waals

L'équation d'état des gaz parfait décrit un gaz dont les molécules sont ponctuelles et non interagissantes. Cette équation décrit correctement les gaz monoatomiques et relativement bien les gaz polyatomiques à basse densité, mais à haute densité, l'écart par rapport à l'expérience devient important.

Une meilleure approximation est obtenue vis-à-vis des gaz réels avec l'équation de Van der Waals qui tient compte du volume des molécules et introduit un terme d'interaction simple.

$$PV = nRT$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Equation d'état des gaz parfaits Equation d'état des gaz de Van der Waals

R est la constante des gaz parfait valant 8,315 J/mol.K ou 0,08315 bar.L/mol.K.

On voit dans l'équation d'état de Van der Waals qu'une correction est effectuée sur la pression et sur le volume à l'aide de deux coefficients.

a) Covolume

Les molécules sont considérées comme des sphères impénétrables de rayon r . L'équation d'état de Van der Waals est établie telle que le volume disponible est celui de l'enceinte moins celui des molécules d'où $V - nb$. Le coefficient b est appelé covolume ; il est lié au « rayon » des molécules :

$$b = \frac{4\pi}{3} N_a \cdot r^3$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro et vaut $6,022 \cdot 10^{23}$ molécules par mole.

Le rayon r est de l'ordre de 1nm ce qui est cohérent avec la taille réelle des molécules.

¹ L'équation d'état de la matière dégénérée constituant les étoiles du type naine blanche fait exception, elle n'est pas fonction de la température.

b) Terme d'interaction

L'équation d'état peut s'écrire en identifiant la pression :

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

Le premier terme correspond à la pression cinétique du gaz selon la loi des gaz parfait. Le second terme est la pression moléculaire du gaz et rend compte d'un caractère attractif des molécules entre-elles à grande distance. Elle est négative et correspond à une diminution de la pression sur les parois de l'enceinte.

2. Isothermes d'Andrews

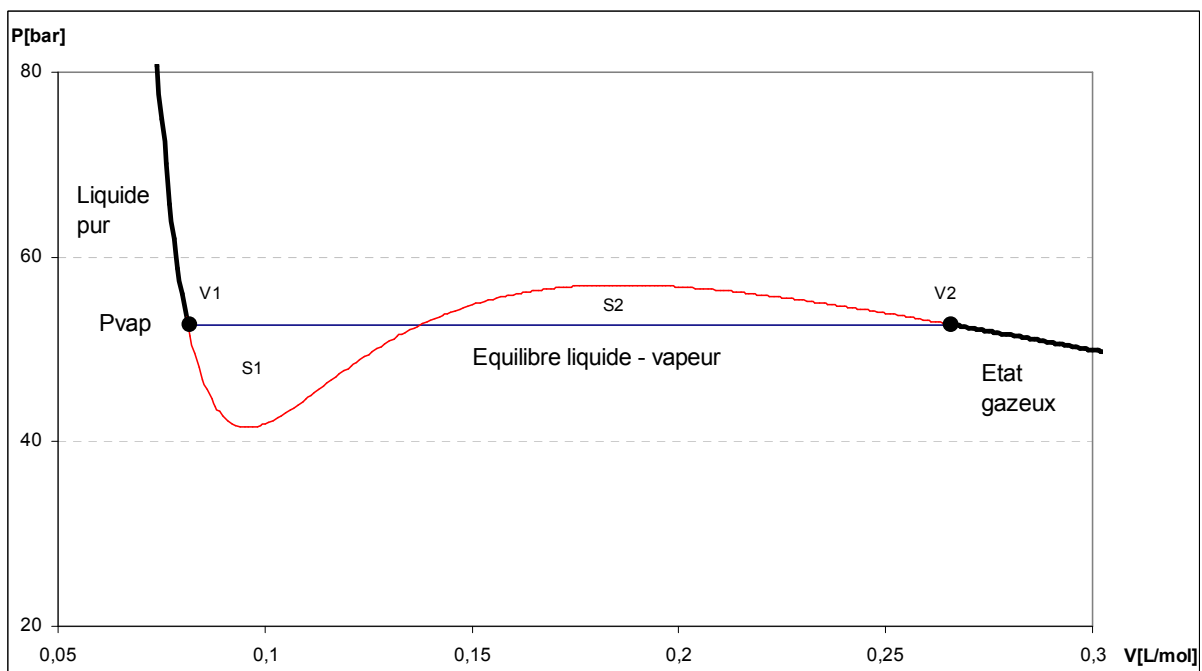
Les courbes isothermes telles que $P = f(V)$ sont des isothermes d'Andrews. Elles présentent un maximum et un minimum en dessous d'une température dite température critique (voir § suivant). De part et d'autre des ces extrema, le fluide est à l'état liquide et les valeurs de pression calculées par l'équation d'état n'ont pas de sens physique.

On peut tracer une droite à une pression déterminée, la pression de vapeur P_{vap} , telle que les surfaces $S1$ et $S2$ soient égales délimitant l'intervalle d'équilibre liquide-vapeur, ce qui peut s'écrire :

$$\int_{V1}^{V2} P(V) - P_{vap} dV = 0$$

Le calcul des valeurs de P_{vap} , $V1$ et $V2$ peut se faire en résolvant un système de trois équations comprenant la forme intégrée de l'équation ci-dessus ainsi que deux équations d'état pour les deux valeurs du volume $P_{vap} = f(V1)$ et $P_{vap} = f(V2)$ à l'aide d'un logiciel de calcul.

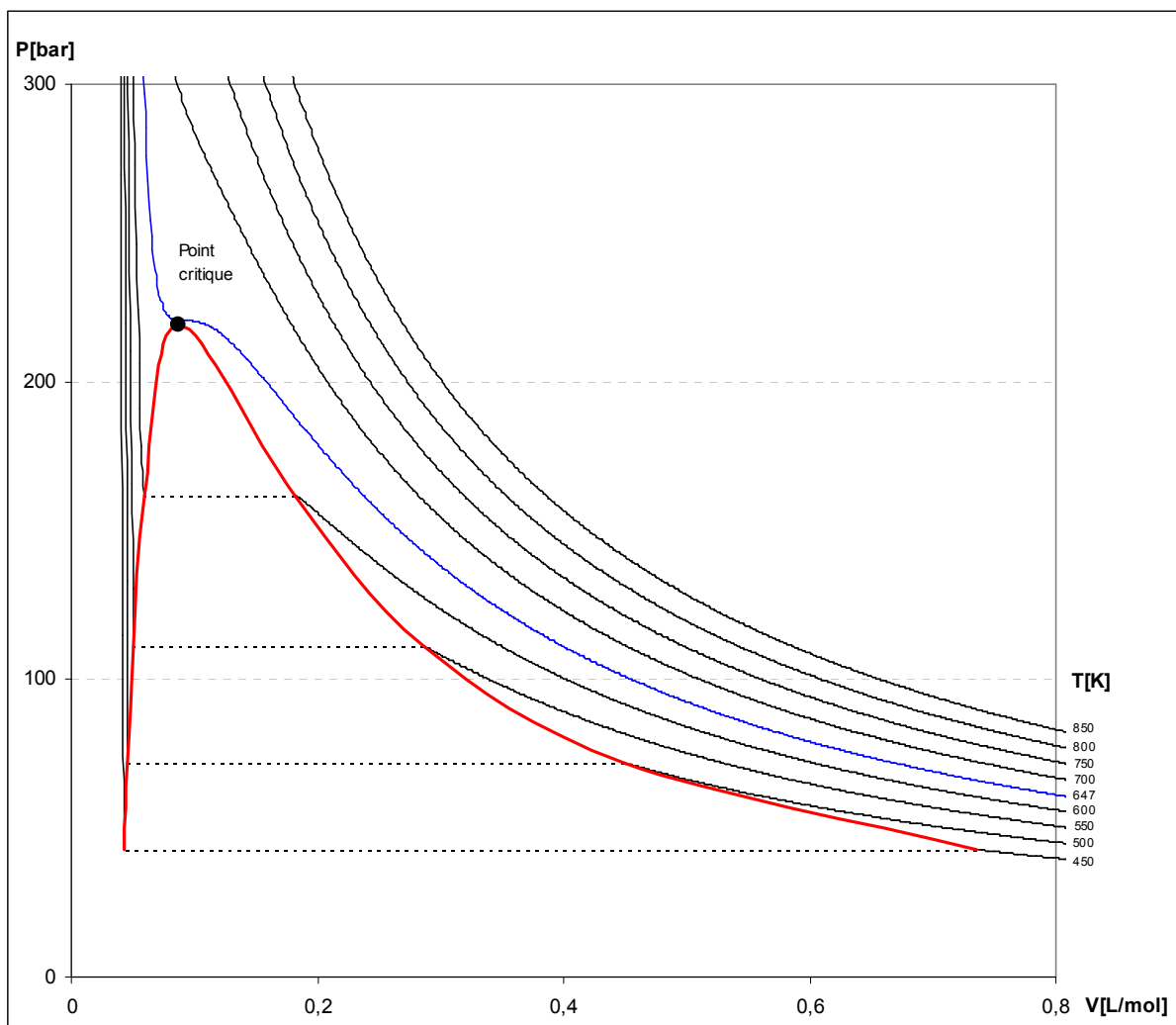
Ici en exemple un tracé pour le CO_2 à 280K.



Le point $V2$ correspond au début de la condensation lorsque le gaz est comprimé à température constante. Le point $V1$ correspond au début de l'ébullition lorsque le liquide est détendu à température constante.

Ici, la valeur calculée de P_{vap} est de 52,6bar ; la valeur expérimentale de la pression de vapeur du CO_2 à 280K est de 41,6bar. L'écart avec l'expérience n'est donc pas négligeable. En effet, le modèle de Van der Waals n'est pas complet. Les seuls paramètres a et b ne sont de toute évidence pas suffisant pour une description plus exacte, mais l'approche est néanmoins pertinente.

On peut ainsi tracer une famille d'isothermes d'Andrews à différentes températures. Ci-dessous un exemple pour l'eau.



Sous la courbe rouge, la phase liquide est en équilibre avec la phase vapeur ; la pression est constante : c'est la pression saturante à la température T .

A gauche de la courbe bleue, la phase est un liquide pur. Les isothermes sont très raides ce qui corrobore le fait que les liquides sont peu compressibles.

La courbe bleue est l'isotherme correspondant à la température critique, elle est particulière car présentant un point d'inflexion horizontal appelé point critique.

A une température supérieure à la température critique, il n'existe plus de transition de phase entre le gaz et le liquide : il devient impossible de liquéfier un gaz en le comprimant. Dans cet état, on parle de fluide supercritique. Un tel fluide possède des propriétés gazeuses, mais se comporte aussi comme un solvant vis-à-vis de solides.

En dessus de la température critique, les courbes tendent à se rapprocher de celles d'un gaz parfait qui sont de la forme $1/x$, c'est pourquoi un gaz dont la température critique est très basse comme l'azote ou l'oxygène se comportent comme un gaz parfait à la température ambiante.

3. Calcul du point critique

Comme la dérivée d'un point à tangente horizontale est nulle et comme la dérivée seconde d'un point d'inflexion est nulle, il se caractérise par :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

La dérivation et la seconde dérivation de la pression de l'équation de Van der Waals donne :

$$\frac{d}{dV} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) = \frac{-nRT}{(nb-V)^2} + \frac{2n^2 a}{V^3} \quad \text{et} \quad \frac{d^2}{dV^2} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) = \frac{-2nRT}{(nb-V)^3} - \frac{6n^2 a}{V^4}$$

Avec l'équation d'état elle-même, on obtient un système de trois équations à trois inconnues.

$$\frac{-nRT}{(nb-V)^2} + \frac{2n^2 a}{V^3} = 0 \quad \frac{-2nRT}{(nb-V)^3} - \frac{6n^2 a}{V^4} = 0 \quad \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} - P = 0$$

Sa résolution conduit à la valeur du volume critique, de la température critique et de la pression critique :

$$\boxed{V_C = 3nb} \quad \boxed{T_C = \frac{8a}{27bR}} \quad \boxed{P_C = \frac{a}{27b^2}}$$

Les coefficients a et b se calculent de même à partir de la pression et de la température critique qui sont mesurables.

$$a = \frac{27R^2 T_C^2}{64P_C} \quad \text{et} \quad b = \frac{RT_C}{8P_C}$$

La densité massique critique se calcule à partir du volume critique et de la masse molaire M_M :

$$\rho_C = \frac{m}{V_C} = \frac{n \cdot M_M}{V_C} = \frac{M_M}{3b}$$

Les propriétés du point critique sont les suivantes :

- Le coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ est infini.
- Cette divergence entraîne de grandes fluctuations de densité au sein du fluide engendrant une opalescence diffusant la lumière.
- L'enthalpie et l'entropie de vaporisation s'annulent.

4. Equation d'état réduite

Il est possible d'exprimer l'équation d'état de Van der Waals en divisant la pression, le volume et la température par les valeurs critiques, les variables d'état réduites étant sans dimension.

$$\pi = \frac{P}{P_c} \quad \theta = \frac{T}{T_c} \quad \Phi = \frac{V}{V_c}$$

En substituant P , V et T par les variables d'état réduites et les valeurs critiques par les fonctions de a et b obtenues plus haut, l'équation de Van der Waals prend la forme :

$$\left(\pi + \frac{3}{\Phi^2} \right) \cdot (3\Phi - 1) = 8\theta$$

Pour un gaz parfait, l'équation s'écrit $3\pi\Phi = 8\theta$.

5. Valeurs numériques de quelques fluides²

Gaz	T_{eb} [K]	a [barL ² mol ⁻²]	b [Lmol ⁻¹]	T_c [K]	P_c [bar]
Ar	87,30	1,355	0,0320	150,87	48,98
CH ₄	111,67	2,303	0,0431	190,56	45,99
CH ₃ OH	337,8	9,476	0,0659	512,5	80,84
CH ₃ CH ₂ OH	351,44	12,56	0,0871	514,0	61,37
CO	81,7	1,472	0,0395	132,91	34,99
CO ₂	194,6	3,658	0,0429	304,13	73,75
Cl ₂	239,11	6,343	0,0542	416,9	79,91
H ₂	20,28	0,2452	0,0265	32,97	12,93
H ₂ O	373,2	5,537	0,0305	647,14	220,6
HCl	188	3,700	0,0406	324,7	83,1
He	4,22	0,0346	0,0238	5,19	2,27
NO	121,41	1,46	0,0289	180	64,8
NH ₃	239,82	4,225	0,0371	405,5	113,5
N ₂	77,36	1,370	0,0387	126,21	33,9
N ₂ O	184,67	3,852	0,0444	309,57	72,55
N ₂ H ₄	386,70	8,46	0,0462	653	147
O ₂	90,20	1,382	0,0319	154,59	50,43

² Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2005