

1 Équation d'état de Van der Waals

Pour illustrer les sujets qu'on a abordé jusqu'à présent, on va étudier l'équation d'état de Van der Waals, qui a été proposée au 19^e siècle pour tenir compte du fait que les gaz réels **ne sont pas** des gaz parfaits. Pour une mole de gaz, l'équation d'état s'écrit :

$$RT = \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)$$

1. Quelles sont les dimensions de a et de b ?

2. Pour une raison qui apparaîtra clairement dans la suite, on décide d'introduire des nouvelles variables : $v = V/(3b)$, $p = 27b^2P/a$ et $t = 27bRT/(8a)$.

a) Quelles sont les dimensions des nouvelles variables v , p et t ?

b) Réécrivez l'équation d'état en fonction des nouvelles variables.

3. Tracez les isothermes dans le plan (p, v) .

a) Montrez qu'on a un comportement différent à haute et basse température (vous pouvez vous aider de votre calculette...).

b) Quelle est la température limitant ces deux régimes ? Tracez l'isotherme correspondant à cette température limite. Déterminez les coordonnées du point critique, où la tangente à l'isotherme est horizontale.

c) Exprimez a et b en fonction de la température et de la pression du point critique. Pour l'azote, $P_c = 3,4 \cdot 10^6$ Pa et $T_c = 126$ K. Pour l'hydrogène, $P_c = 1,3 \cdot 10^6$ Pa et $T_c = 34$ K. Calculez les coefficients a et b pour ces deux corps.

4. On a indiqué à plusieurs reprises dans le cours que la compressibilité isotherme ne peut pas être négative. Plus précisément, un système dont la compressibilité est négative est très instable et a une durée de vie très courte.

a) Quelle information peut-on en déduire concernant le gaz de Van der Waals ? Tracez sur les isothermes de la question 3 les zones instables.

b) Les deux points délimitant cette région s'appellent les spinodales. Lorsqu'on fait varier la température, les spinodales se déplacent et engendrent une courbe. Quelle est l'équation satisfaite par cette courbe ? Tracez cette courbe sur le plan (p, v) de la question 3.

c) Remarquez que pour certaines valeurs de la température et de la pression, il existe *a priori* deux états stables. On reviendra sur ce point dans la suite.

5. Détente de Joule-Thomson.

a) Calculez α .

b) Le processus de détente entraîne une baisse de température si l'on se trouve à gauche de la courbe d'inversion, caractérisée par $\alpha t = 1$. Trouvez une équation reliant p et v sur cette courbe. Tracez dans le plan (p, v) de la question 3.

c) À l'aide de l'équation précédente, déterminez v en fonction de p , et introduisez cette relation dans l'équation d'état de Van der Waals. Vous obtiendrez ainsi une relation entre p et t . Tracez la courbe d'inversion dans le plan (p, t)

d) Placez le point critique sur ce même diagramme.

e) Déterminez les coordonnées des trois points intéressants de cette courbe. Donnez les valeurs numériques de ces coordonnées pour l'azote et l'hydrogène. Comparez avec les diagrammes donnés plus bas. Commentaires ?

6. Énergie interne. À partir de l'équation d'état et de la chaleur spécifique d'un corps, on se propose de reconstruire l'énergie interne. Pour faire simple, on va fixer la capacité calorifique d'une mole de gaz à une constante.

- Écrivez la différentielle de l'énergie interne par rapport à dT et dV en fonction de C_v et β .
- Calculez β .
- Intégrez cette différentielle pour trouver une forme analytique de l'énergie interne (on fixera l'origine des énergies au point critique).

