

**TD n° 2: Le gaz de van der Waals et la transition liquide-vapeur**

Mars 2013

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 Isothermes de Van der Waals

- 1) Quelle est l'origine physique des différences entre cette équation d'état et celle des gaz parfaits ?
- 2) On peut reformuler l'équation d'état sous la forme :

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} \quad (2)$$

Tracer l'allure de chaque terme du membre de droite. En déduire qualitativement 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 :

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

2 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.

- 1) Quelle est la relation entre la fonction $P(V, N, T)$ et l'énergie libre $F(V, N, T)$?
- 2) On introduit la fonction associant à V la grandeur $F(V, N, T) + P_0V$ 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 $G(P, N, T)$?
- 3) 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*.

3 Exposants critiques

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

- 1) 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 .
- 2) La compressibilité isotherme est $\chi_T(T, V) = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$. Pour $T > T_c$, calculer l'exposant γ défini par $\chi_T(T, V = V_c) \propto (T - T_c)^{-\gamma}$.
- 3) 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

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

- 4) 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 $V \rightarrow \infty$.
- 5) 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