

TD: Isothermes d'un gaz de Van der Waals

1 Position du problème

On se propose de tracer les isothermes d'un gaz de Van der Waals.

1. Écrire l'équation d'état du gaz de Van der Waals et rappelant l'origine physique des deux paramètres supplémentaires que l'on introduit par rapport au modèle du gaz parfait. Préciser les unités.
2. On considérera le gaz CO₂ comme étant un gaz de Van der Waals. Tracer les isothermes du CO₂ dans le diagramme de Clapeyron (P, V).
3. Tracer les isothermes du CO₂ dans le diagramme d'Amagat (PV, P). Tracer la courbe représentant le lieu des minima. (À titre de comparaison, on pourra tracer également les isothermes d'un gaz parfait).
4. Superposer sur le diagramme d'Amagat la courbe d'inversion de température pour une transformation isenthalpique (comme une détente de Joule-Thomson par exemple).

On donne pour CO₂: $a = 0,36$ USI et $b = 42,6 \cdot 10^{-6}$ USI.

Solution

1. L'équation d'état du gaz de Van der Waals s'écrit: $(P + \frac{n^2 a}{V^2}) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$ où a [$\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$] représente l'intensité des forces attractives inter-moléculaires au sein du gaz et b [m^3] représente le covolume (i.e. le volume propre des molécules de gaz). a et b peuvent se mesurer à partir des coordonnées C du point critique.

En effet, en C , on a: $(\frac{\partial P}{\partial V})_{T_C} = 0$ et $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_{T_C} = 0$.

Pour une mole: $P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

$(\frac{\partial P}{\partial V})_T = -\frac{R \cdot T}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$ et $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = \frac{2R \cdot T}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$

(1) $\frac{R \cdot T_C}{(V_C-b)^2} = \frac{2a}{V_C^3}$ et (2) $\frac{R \cdot T_C}{(V_C-b)^3} = \frac{3a}{V_C^4}$

En prenant le rapport: $\frac{(1)}{(2)}$, on obtient: $V_C - b = V_C \cdot \frac{2}{3}$; d'où: $V_C = 3 \cdot b$.

La relation (1) donne: $T_C = \frac{2 \cdot a \cdot (V_C-b)^2}{R \cdot V_C^3} = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot R \cdot b}$

D'après l'équation d'état: $P_C = \frac{R \cdot T_C}{V_C-b} - \frac{a}{V_C^2} = \frac{a}{27 \cdot b^2}$.

2. On trace: $P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V-n \cdot b} - \frac{n^2 a}{V^2}$ pour différentes valeurs de T
ou bien on cherche les lignes de niveau de $(P + \frac{n^2 a}{V^2}) \cdot (V - n \cdot b) / (n \cdot R)$.
3. Pour un gaz parfait, les isothermes correspondent à $PV = \text{cte}$, ce sont des droites dans le diagramme d'Amagat.

Pour un gaz de Van der Waals, on cherche les lignes de niveau à partir de $(P + \frac{n^2 a}{(PV/P)^2}) \cdot (\frac{PV}{P} - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$

Le lieu de ces minima s'obtient en dérivant $P \cdot V - n \cdot b \cdot P + \frac{a \cdot n^2 \cdot P}{P \cdot V} - \frac{a \cdot n^3 \cdot b \cdot P^2}{(P \cdot V)^2} = n \cdot R \cdot T$ par rapport à P en bloquant T .

On obtient: $(\frac{\partial(P \cdot V)}{\partial P})_T - n \cdot b + \frac{a \cdot n^2}{P \cdot V} - \frac{a \cdot n^2}{(P \cdot V)^2} \cdot (\frac{\partial(P \cdot V)}{\partial P})_T - \frac{2 \cdot a \cdot n^3 \cdot b \cdot P}{(P \cdot V)^2} + \frac{2 \cdot a \cdot n^3 \cdot b \cdot P^2}{(P \cdot V)^3} \cdot (\frac{\partial(P \cdot V)}{\partial P})_T = 0$

Sur une isotherme, $P \cdot V$ est minimum lorsque $(\frac{\partial(P \cdot V)}{\partial P})_T = 0 \Rightarrow -n \cdot b + \frac{a \cdot n^2}{P \cdot V} - \frac{2 \cdot a \cdot b \cdot n^3 \cdot P}{(P \cdot V)^2} = 0$

$\Rightarrow n \cdot b \cdot (P \cdot V)^2 - a \cdot n^2 \cdot (P \cdot V) + 2 \cdot a \cdot b \cdot n^3 \cdot P = 0$

$\Rightarrow \boxed{b \cdot (P \cdot V)^2 - a \cdot n \cdot (P \cdot V) + 2 \cdot a \cdot b \cdot n^2 \cdot P = 0}$ (équation du lieu des minima).

4. Pour une transformation isenthalpique: $dH = C_P \cdot dT + (h + V) \cdot dP = 0$.
D'où: $(\frac{\partial T}{\partial P})_H = -\frac{h+V}{C_P}$ avec $h = -T \cdot (\frac{\partial V}{\partial T})_P$. (Comme $\alpha = \frac{1}{V} \cdot (\frac{\partial V}{\partial T})_P$, on a donc $h = -\alpha \cdot T \cdot V$)
 $\Rightarrow (\frac{\partial T}{\partial P})_H = -\frac{V}{C_P} \cdot (1 - \alpha \cdot T)$.

La courbe d'inversion correspond à $(\frac{\partial T}{\partial P})_H = 0 \Rightarrow \alpha \cdot T = 1 \Rightarrow V = T \cdot (\frac{\partial V}{\partial T})_P \Rightarrow \boxed{R \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{R \cdot T}{V}}$

Pour un gaz de Van der Waals: $R \cdot T = (P + \frac{a}{V_m^2}) \cdot (V_m - b) \Rightarrow \begin{cases} R \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = (P + \frac{a}{V_m^2}) - \frac{2a}{V_m^3} \cdot (V_m - b) \\ \frac{R \cdot T}{V} = P \cdot \frac{R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{P}{P \cdot V} \cdot (P + \frac{a}{V_m^2}) \cdot (V_m - b) \end{cases}$

L'équation de la courbe d'inversion s'obtient en écrivant l'égalité de ces deux termes (en remplaçant V par

$\frac{PV}{P}$). On a alors: $b.(P.V)^2 - 2.a.n.(P.V) + 3.a.b.n^2.P = 0$.

Cette courbe constitue la frontière entre les détente isenthalpiques qui conduisent à une augmentation de température et celles qui conduisent à une diminution de température.

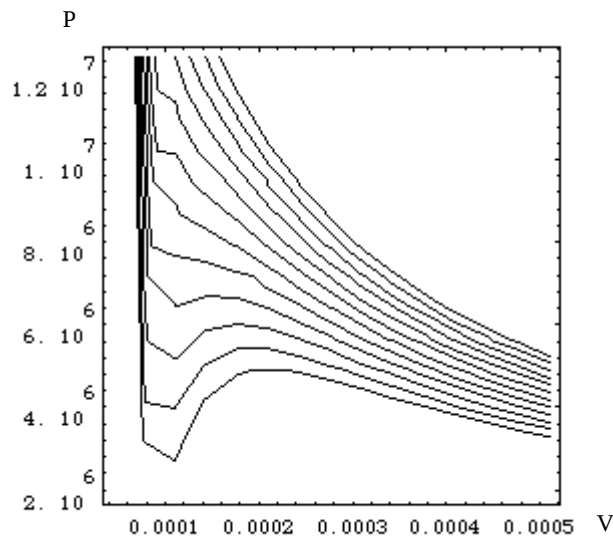
2 Code avec MATHEMATICA

VAN DER WAALS

```
In[1]:= a=0.36; b=42.6 10^(-6); R=8.32; n=1; T=.; P=.; PV=.; TGP[P_,PV_]:=PV/(n R)-273.15;
TAmagat[P_,PV_]:= (P+ a n^2 P^2/ PV^2) (PV/P - n b)/(n R)-273.15;
TClapeyron[P_,V_]:= (P+ a n^2/ V^2) (V - n b)/(n R)-273.15;
```

I. CLAPEYRON

```
In[5]:= temperature=Table[10 i,{i,-1,10}]; Pc=a/(27 b b); Tc=8 a/(27 R b); Vc=3 b;
Graph0=ContourPlot[TClapeyron[P,V], {V,b,Vc 4},{P,Pc/4,Pc 1.7},
Contours->temperature,ContourShading->False, ContourSmoothing->True];
```



II. AMAGAT

```
In[8]:= temperature=Table[20 i,{i,-1,10}];
Graph1=ContourPlot[TGP[P,PV], {P,10^1,7 10^7},{PV,100,4500},
Contours->temperature,ContourShading->False];
Graph2=ContourPlot[TAmagat[P,PV], {P,10^1,7 10^7},{PV,100,4500},
Contours->temperature,ContourShading->False, ContourSmoothing->False];
```

Courbe d'inversion

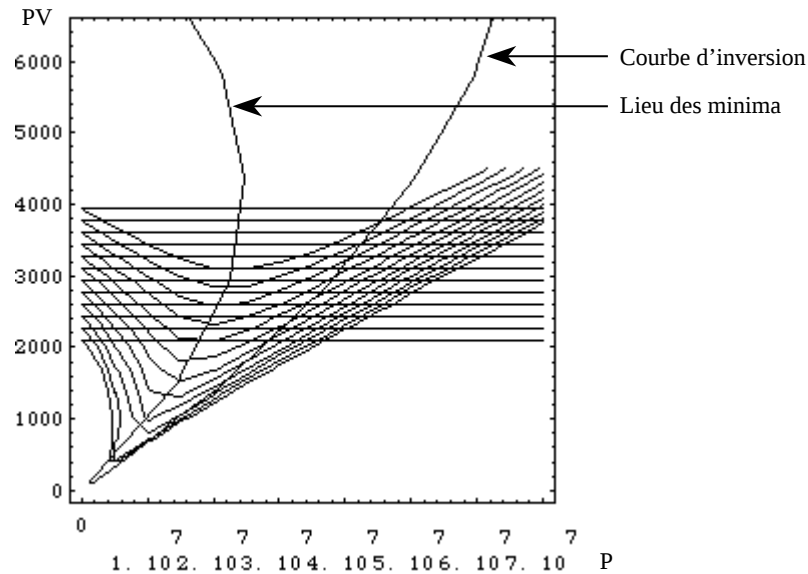
```
In[11]:= Graph3=ContourPlot[b PV^2 - 2 a n PV+3 n^2 a b P, {P,10^1,7 10^7},
{PV,100,20000}, Contours->{0},ContourShading->False, ContourSmoothing->False]
```

Courbe des minima

```
In[12]:= Graph4=ContourPlot[b PV^2 - a n PV+2 n^2 a b P, {P,10^1,7 10^7},
{PV,100,20000}, Contours->{0},ContourShading->False, ContourSmoothing->False]
```

```
In[13]:= Show[Graph1,Graph2,Graph3,Graph4]
```

Out[13]= -Graphics-

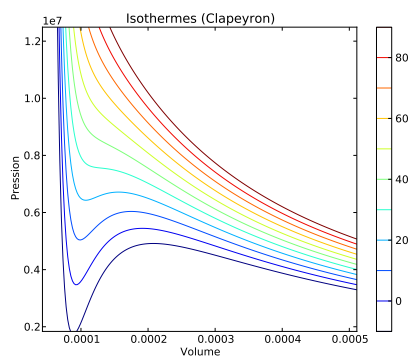


3 Code avec PYTHON

```
# -*- coding: utf-8 -*-
import numpy as np
from pylab import *
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D

a=0.36; b=42.6*10**(-6);R=8.32;n=1;
Pc=a/(27*b**2);Tc=8*a/(27*R*b); Vc=3*b;

# I. CLAPEYRON
temperature=[10*i for i in range(-1,10,1)]
v = np.linspace(b,4*Vc,200)
p = np.linspace(Pc/4,Pc*1.7,200)
V, P = meshgrid(v,p)
TClapeyron=(P+ a*n**2/V**2)*(V - n*b)/(n*R)-273.15
cs=contour(V,P,TClapeyron,temperature)
plt.title('Isothermes (Clapeyron)')
plt.xlabel('Volume')
plt.ylabel('Pression')
plt.colorbar()
plt.show()
```



#II. AMAGAT

```

temperature=[20*i for i in range(-1,10,1)]
p = np.linspace(10,7e7,1000)
pv = np.linspace(100,7000,1000)
P, PV = meshgrid(p,pv)
#Gaz parfait
TGP=PV/(n*R)-273.15
cs1=contour(P,PV,TGP,temperature)
#Van der Waals
TAmagat=(P+ a*n**2*P**2/PV**2)*(PV/P - n*b)/(n*R)-273.15
cs2=contour(P,PV,TAmagat,temperature)
plt.title('Isothermes (Amagat)')
plt.xlabel('Pression')
plt.ylabel('Pression.Volume')
plt.colorbar()

#Courbe d'inversion
Inversion=b*PV**2 - 2*a*n*PV+3*n**2*a*b*P
cs3=contour(P,PV,Inversion,[0])
#PV,100,20000

#Courbe des minima
Minima=b*PV**2 - a*n*PV+2*n**2*a*b*P
cs4=contour(P,PV,Minima,[0])
#PV,100,20000
plt.show()

```

