

L'EQUATION DE VAN DER WAALS ET LE VIRIEL

Hervé Guérin
76, rue St Georges, 69005 LYON

INTRODUCTION

En juin 1873, à l'âge de trente-cinq ans, Johann Diderik van der Waals (1837-1923) soumit une thèse de doctorat à l'Université de Leyde intitulée: "Sur la continuité des états liquide et gazeux de la matière". Cette thèse constitue le point de départ des recherches thermodynamiques sur l'état liquide et elle contient en particulier une équation d'état remarquable qui connaîtra un avenir brillant et qui porte depuis le nom de son auteur. Celle-ci s'écrit:

$$(P + a/v^2)(V - b) = RT, \quad (1)$$

P, V et T représentent respectivement la pression, le volume et la température d'une mole de gaz, R la constante des gaz parfaits et a et b deux constantes qui dépendent de la nature du gaz. Cette équation, non seulement permettait de décrire le comportement des gaz réels à haute température, mais rendait également compte de la transition de phase liquide-gaz dont l'étude expérimentale venait d'être réalisée en 1869 par Andrews et dont la détermination du palier d'équilibre fut donné par la suite en 1875 par Maxwell (voir conclusion). S'appuyant essentiellement sur la nouvelle théorie cinétique des gaz développée par Clausius, Maxwell et Boltzmann et en particulier sur le théorème du viriel de Clausius, van der Waals réussit ainsi à donner une explication moléculaire de cette transition de phase, ce qui fournit une preuve importante de la grande fécondité de la théorie atomique alors en butte aux attaques de l'Ecole énergétique.

Les raisonnements de van der Waals à partir du viriel de Clausius furent ensuite développés par Boltzmann et Lorentz (1881) dont les contributions permirent d'introduire ce qu'on appelle de nos jours en langage moderne l'équation d'état du viriel et les coefficients du viriel qui jouent un rôle important dans la détermination des forces intermoléculaires.

Après avoir rappelé brièvement le théorème du viriel, nous montrerons comment il conduit à l'équation de van der Waals, puis à l'équation d'état du viriel et aux coefficients du viriel, et comment ceux-ci permettent de déterminer les forces intermoléculaires.

LE THEOREME DU VIRIEL DE CLAUDIUS

En 1870, Clausius démontra un théorème très général concernant les moyennes temporelles de diverses grandeurs mécaniques associées à un système de masses ponctuelles confinées. Il peut s'énoncer ainsi: la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un tel système est égale à la valeur moyenne d'une quantité appelée viriel V définie par

$$V = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{F}_i^t \cdot \vec{r}_i, \quad (2)$$

où \vec{r}_i désigne les rayons vecteurs pointant d'une origine quelconque vers la particule i , et \vec{F}_i^t la somme des forces qui lui sont appliquées. Mathématiquement le théorème du viriel se traduit donc par l'équation suivante:

$$\sum \frac{m}{2} \overline{u^2} = \bar{V}, \quad (3)$$

m et $\overline{u^2}$ représentent respectivement la masse et le carré de la vitesse quadratique moyenne d'une particule, et les quantités surlignées correspondent aux moyennes temporelles. La démonstration de ce théorème est donnée à l'appendice I.

Le viriel total V peut être divisé en deux parties distinctes:

- a) le viriel interne V_i qui provient des forces que les particules exercent les unes sur les autres.
- b) le viriel externe V_e résultant des forces extérieures au système comme, par exemple, les forces exercées par les parois du récipient sur les molécules; ces forces sont à l'origine de la pression.

Dans le cas d'un gaz, le viriel externe V_e se calcule facilement, quelle que soit la forme du récipient, de la manière suivante: considérons un élément $d\vec{S}$ de la paroi, orienté vers l'extérieur; si P est la pression du gaz, les molécules très proches de dS subissent en moyenne une force

$$d\vec{F} = -P d\vec{S}, \quad (4)$$

et la valeur moyenne de V_e est donnée par

$$\bar{V}_e = \frac{1}{2} \iint_S \vec{r} \cdot P d\vec{S}, \quad (5)$$

l'intégrale étant étendue à toute la surface S des parois du récipient. Le théorème de Green-Ostrogradsky-Gauss permet d'évaluer cette intégrale aisément et

$$\bar{v}_e = \frac{P}{2} \iiint_V \operatorname{div} \vec{r} \, dV = \frac{3}{2} PV, \quad (6)$$

la dernière égalité provenant du fait que $\operatorname{div} \vec{r} = 3$. Le théorème du viriel fournit alors la relation:

$$\Sigma \frac{m}{2} \overline{u^2} = \bar{v}_i + \frac{3}{2} PV. \quad (7)$$

C'est sous cette dernière forme, également obtenue par Clausius, que le théorème du viriel peut être utilisé pour déterminer l'équation d'état d'un gaz.

DEMONSTRATION DE L'EQUATION DE VAN DER WAALS A PARTIR DU CALCUL DU VIRIEL DES FORCES

Van der Waals essaya de déterminer l'influence du terme \bar{v}_i de l'équation (7). Pour cela, il ne fit aucune hypothèse particulière sur la forme des forces intermoléculaires excepté qu'elles devaient être de courte portée, très fortement répulsives à très courte distance et attractives à plus grande distance. De ce fait, le terme \bar{v}_i se décompose en deux parties: \bar{v}_{ic} viriel de collision et \bar{v}_{ia} viriel d'attraction, de sorte que

$$\bar{v}_i = \bar{v}_{ic} + \bar{v}_{ia}. \quad (8)$$

\bar{v}_{ic} désigne ici le viriel des forces de répulsion que l'on peut considérer comme provenant des collisions entre les molécules assimilées à des sphères rigides de diamètre σ .

Pour calculer \bar{v}_{ia} , considérons une molécule particulière, les autres étant réparties uniformément dans l'espace à l'extérieur d'une sphère de rayon σ et de volume $V_p = 4\pi\sigma^3/3$, appelée sphère de protection*. A une distance comprise entre r et $r + dr$ ($r > \sigma$) de la molécule considérée, il y a

$$\frac{N-1}{V-V_p} 4\pi r^2 dr \simeq 4\pi r^2 \frac{N}{V} dr \quad (9)$$

* Deux sphères rigides de diamètre σ entrent en collision lorsqu'elles sont à une distance σ l'une de l'autre.

molécules*, N étant le nombre total de molécules et V le volume du gaz. La multiplication de ce résultat par $N/2$ donne le nombre de paires de molécules du gaz dont les centres se trouvent à une distance comprise entre r et $r + dr$ (le facteur $1/2$ empêche les molécules d'être comptées deux fois) soit:

$$\nu_p = 2\pi r^2 \frac{N^2}{V} dr. \quad (10)$$

Comme chacune des paires de molécules précédentes contribue au viriel la quantité $-rF(r)/2$ ($F(r)$ représente la force d'attraction entre deux molécules distantes de r , $F(r) < 0$), le viriel \overline{V}_{ia} s'écrit:

$$\overline{V}_{ia} = -\pi \frac{N^2}{V} \int_{\sigma}^{\infty} F(r) r^3 dr. \quad (11)$$

Si maintenant nous posons

$$a = -\frac{2\pi}{3} N_A^2 \int_{\sigma}^{\infty} F(r) r^3 dr, \quad (12)$$

l'équation (11) devient:

$$\overline{V}_{ia} = \frac{3aN^2}{2N_A^2 V} = \frac{3an^2}{2V}, \quad (13)$$

où N_A représente le nombre d'Avogadro et n le nombre de moles de gaz ($n = N/N_A$). La constante a ne dépend que de $F(r)$, c'est à dire de la nature du gaz considéré.

* En fait, la molécule considérée perturbe son environnement: elle empêche les molécules proches de pénétrer dans sa sphère de protection en les repoussant fortement et attire celles qui sont plus éloignées, ces dernières ayant tendance à s'accumuler à une distance r qui correspond au minimum du potentiel $u(r)$ dont dérive la force intermoléculaire $F(r)$. Pour traduire ces effets, il faut multiplier (9) par une fonction $g(r)$ appelée fonction de corrélation à deux particules ou fonction de distribution radiale dont le calcul joue un rôle fondamental dans l'étude des fluides gazeux ou liquides. L'approximation la plus grossière consiste à prendre, comme nous l'avons fait ici, $g(r) = 1$ par souci de simplicité. Une première approximation conduit à écrire que $g(r)$ est égale au facteur de Boltzmann: $g(r) = \exp(-u/kT)$ (k constante de Boltzmann), ce qui conduit à des formules plus exactes mais plus complexes. Nous utiliserons cette expression par la suite lors de l'étude du deuxième coefficient du viriel d'un gaz.

L'expression exacte du viriel des forces de répulsion (ou de collisions) fut obtenue par Lorentz en 1881. Le calcul de Lorentz, faisant appel à tous les raffinements de la théorie cinétique des gaz, est fort complexe, aussi lui préférons-nous un calcul plus simple, dû à Wannier. Considérons à nouveau une molécule particulière; les forces qu'elle subit dans ses collisions avec les autres molécules sont des forces de pression qui s'exercent au niveau de sa sphère de protection tout à fait analogue à celles qui s'exercent sur les parois. \overline{V}_{ic} est alors donné par l'équation (6) multipliée par $N/2$, dans laquelle V est remplacé par le volume de la sphère de protection $V_p = 4\pi\sigma^3/3$, ce qui donne:

$$\overline{V}_{ic} = -\frac{3}{2} \frac{N}{2} p \left(\frac{4\pi\sigma^3}{3} \right) = -\pi N p \sigma^3. \quad (14)$$

Le signe moins de l'équation précédente provient du fait que la force de répulsion exercée par la molécule considérée sur une autre molécule s'écrit en moyenne $\overline{F}_{rep} = PdS$, dS étant un élément de surface de la sphère de protection orienté vers l'extérieur, tandis qu'il y avait un signe moins dans l'équation (4). Si nous posons

$$b = 2\pi N_A \sigma^3/3, \quad (15)$$

l'équation (14) prend la forme:

$$\overline{V}_{ic} = -\frac{3}{2} \frac{N}{N_A} P b = -\frac{3}{2} n P b. \quad (16)$$

En reportant les équations (13) et (16) dans la forme (7) du théorème du viriel, on obtient:

$$\frac{1}{2} N m \overline{u^2} = \frac{3 a n^2}{2 V} - \frac{3}{2} n P b + \frac{3}{2} P V,$$

soit

$$P V + \frac{a n^2}{V} = \frac{1}{3} N m \overline{u^2} + P n b. \quad (17)$$

Puisque l'énergie cinétique moyenne d'une molécule d'un gaz monoatomique à la température T est $(3/2)kT$, le terme $(1/3)Nm\overline{u^2}$ vaut $NkT = (N/N_A)N_A kT = nRT$ ($n = N/N_A$ et $R = N_A k$, k désignant la constante de Boltzmann). De plus, aux faibles pressions $P \simeq nRT/V$. Substituant ces expressions dans l'équation (17), on a

$$P V + \frac{a n^2}{V} = n R T \left(1 + \frac{nb}{V} \right). \quad (18)$$

Cette équation ne correspond pas tout à fait à l'équation de van der Waals, mais en est très proche. Pour la retrouver, il faut supposer que $nb/V \ll 1$, on a alors

$$1 + \frac{nb}{V} \approx \frac{1}{1 - nb/V} = \frac{V}{V - nb},$$

et l'équation (18) conduit à l'équation de van der Waals

$$(P + a \frac{n^2}{V^2}) (V - nb) = nRT. \quad (19)$$

Remarquons aussi que l'équation (17) correspond à l'équation de van der Waals dans laquelle le petit terme correcteur contenant le produit ab a été négligé.

EQUATION D'ETAT DU VIRIEL ET COEFFICIENTS DU VIRIEL

Nous venons de voir que le théorème du viriel de Clausius conduisait à l'équation de van der Waals. En fait, il conduit aussi à une autre équation d'état, dite équation d'état du viriel. En effet, l'équation (18) n'est qu'une première approximation et, en 1896, Boltzmann et Jäger améliorèrent son calcul et trouvèrent qu'elle devait s'écrire:

$$PV + \frac{an^2}{V} = nRT(1 + \frac{nb}{V} + \frac{5}{8} \frac{n^2 b^2}{V^2} + \dots). \quad (20)$$

Si nous prenons $a = 0$, nous obtenons l'équation d'état de n moles d'un gaz de sphères rigides sous la forme remarquable d'un développement en puissances de n/V ou de la densité du gaz N/V

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{n}{V} b + (\frac{n}{V})^2 \frac{5}{8} b^2 + \dots \quad (21)$$

qu'on appelle, en langage moderne, développement du viriel. L'équation (21) représente l'équation d'état du viriel pour un gaz de sphères rigides, et les coefficients b et $(5/8)b^2$ ($b = 2\pi N_A \sigma^3/3$) sont appelés respectivement deuxième et troisième coefficient du viriel du gaz de sphères rigides. Le calcul des coefficients d'ordre supérieur est fort complexe. Le quatrième fut obtenu par Boltzmann en 1899, tandis que les autres, à l'heure actuelle jusqu'au septième, n'ont été obtenus que dans les années 1960 à l'aide d'ordinateurs, ce qui donne le résultat suivant ($n=1$ et $4x = b/V$):

$$\frac{PV}{RT} = 1 + 4x + 10x^2 + 18,365x^3 + 28,237x^4 + 39,526x^5 + 56,5x^6 + \dots \quad (22)$$

Cette formule est assez proche de la meilleure équation d'état connue pour un gaz de sphères rigides obtenue en 1969 par Carnahan et Starling.

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1 + x + x^2 - x^3}{(1 - x)^3} \quad (23)$$

L'équation d'état du viriel de la forme (21) peut se généraliser pour un gaz ou fluide réel quelconque; elle s'écrit:

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \dots \quad (24)$$

où $B(T)$, $C(T)$, etc. sont respectivement les deuxième, troisième, etc. coefficients du viriel du gaz. Cette équation fut introduite par Kamerlingh Onnes en 1901 pour rendre compte de ses résultats expérimentaux. Son importance réside dans le fait que la mécanique statistique permet de montrer que $B(T)$ ne dépend que de la température et du potentiel d'interaction entre deux molécules, tandis que les coefficients d'ordre supérieur dépendent de l'interaction de trois molécules ($C(T)$), quatre molécules ($D(T)$), etc. A l'heure actuelle, la détermination du potentiel intermoléculaire à partir des valeurs expérimentales de $B(T)$ conduit à des résultats très précis.

Afin de bien comprendre le principe de cette détermination, nous allons d'abord donner l'expression de $B(T)$ en fonction du potentiel $u(r)$. Pour cela, reprenons l'équation (10) qui donne le nombre de paires de molécules dont les centres sont à une distance comprise entre r et $r + dr$, mais ici nous tiendrons compte de la fonction de corrélation à deux particules $g(r) = \exp(-u/kT)$ introduite dans la note du paragraphe précédent, ce qui donne:

$$\nu_p = 2\pi r^2 \frac{N^2}{V} g(r) dr = 2\pi \frac{N^2}{V} \exp[-u(r)/kT] r^2 dr \quad (25)$$

Nous ne faisons plus ici la distinction entre forces attractives et répulsives qui sont toutes deux contenues dans l'expression de $u(r)$, $F(r) = -du/dr$. Dans ces conditions, le viriel interne \overline{V}_i se met sous une forme analogue à celle de l'équation (11)

$$\overline{V}_i = -\pi \frac{N^2}{V} \int_0^\infty F(r) g(r) r^3 dr = \pi \frac{N^2}{V} \int_0^\infty \exp(-u/kT) \frac{du}{dr} r^3 dr \quad (26)$$

et en reportant (26) dans (7), on obtient:

$$PV = \frac{1}{3} N m \overline{u^2} - \frac{2 \pi N^2}{3V} \int_0^{\infty} \exp(-u/kT) \frac{du}{dr} r^3 dr,$$

$$PV = nRT \left[1 - \frac{n}{V} \frac{2 \pi N_A}{3kT} \int_0^{\infty} \exp(-u/kT) \frac{du}{dr} r^3 dr \right], \quad (27)$$

et B(T) se met sous la forme

$$B(T) = - \frac{2 \pi N_A}{3kT} \int_0^{\infty} \exp(-u/kT) \frac{du}{dr} r^3 dr. \quad (28)$$

Une simple intégration par parties permet d'éliminer le terme du/dr et d'obtenir B(T) sous la forme usuelle (voir appendice II)

$$B(T) = 2 \pi N_A \int_0^{\infty} [1 - \exp(-u/kT)] r^2 dr. \quad (29)$$

B(T) pouvant être mesuré expérimentalement, le deuxième coefficient du viriel permet d'obtenir un certain nombre d'informations sur le potentiel intermoléculaire $u(r)$. La méthode traditionnelle consiste à prendre pour $u(r)$ des formes analytiques empiriques qui reproduisent les principales caractéristiques du potentiel (répulsif à courte distance, attractif à plus grande distance), et dont la forme est fixée par quelques paramètres variables. Des valeurs théoriques peuvent alors être calculées pour B(T) grâce à l'équation (29). Les valeurs des paramètres, qui déterminent en général la position et la profondeur du puits de potentiel, sont ensuite optimisées de façon qu'il y ait le meilleur accord possible entre les valeurs théoriques et expérimentales de B(T). Afin d'illustrer cette méthode, considérons un modèle très simple: le potentiel puits carré (Fig.1)

$$\begin{aligned} u(r) &= +\infty, & r < \sigma \\ u(r) &= -\epsilon, & \sigma < r < g\sigma \\ u(r) &= 0, & r > g\sigma. \end{aligned} \quad (30)$$

Bien qu'il ne soit pas une représentation exacte des interactions moléculaires au sein d'un gaz, son importance n'en est pas moins considérable car, comprenant d'une façon très simplifiée une partie attractive et une partie répulsive, il se prête très bien aux calculs des coefficients du viriel et des coefficients de transport (viscosité, diffusion, conductibilité thermique) pour lesquels il fournit des expressions simples. Nous nous bornerons ici au deuxième coefficient du viriel

dont l'expression (29) s'intègre facilement dans ce cas

$$B_{PC}(T) = 2\pi N_A \left[\int_0^\sigma r^2 dr + (1 - e^{-\epsilon/kT}) \int_\sigma^{g\sigma} r^2 dr \right],$$

$$= \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3} \left[1 - (g^3 - 1)(e^{-\epsilon/kT} - 1) \right]. \quad (31)$$

Les paramètres ϵ , σ et g peuvent ainsi être optimisés par la méthode des moindres carrés à l'aide des valeurs expérimentales de $B(T)$, ce qui fournit déjà une image qualitative du potentiel.

Un potentiel beaucoup plus proche de la réalité, et très fréquemment utilisé, est celui de Lennard-Jones (Fig. 1):

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (32)$$

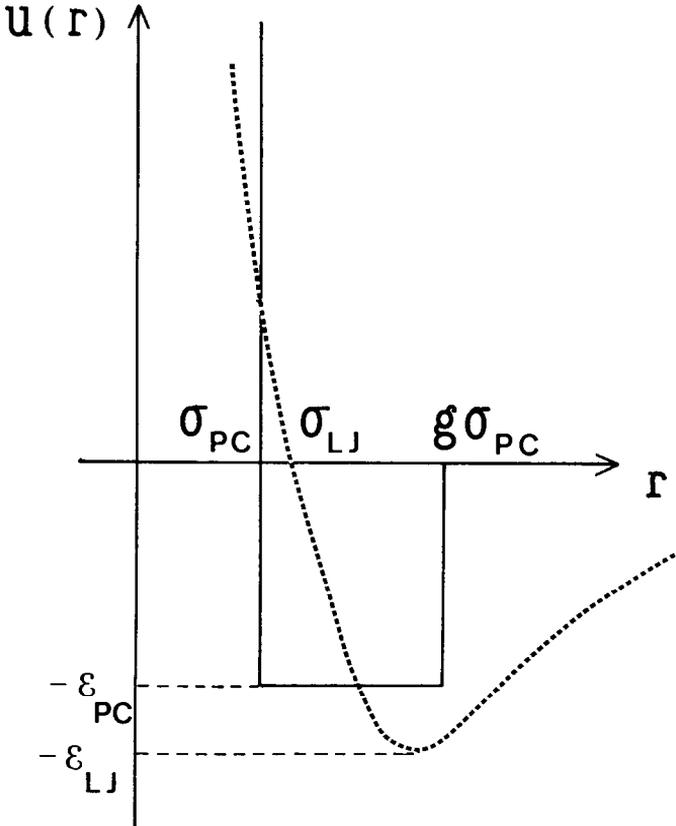
L'intégrale de l'équation (28) avec $u_{LJ}(r)$ fut calculée analytiquement par Lennard-Jones en 1924 sous la forme d'une série en puissances de ϵ/kT dont l'expression, pour être complet, est donnée à l'appendice III. Les valeurs des coefficients de cette série, ainsi que celles de $B_{LJ}(T)$, ont été soigneusement tabulées, et les paramètres ϵ et σ purent ainsi être déterminés par optimisation pour un très grand nombre de molécules.

Des modèles de potentiel très divers ont été ainsi étudiés dans la littérature. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le fait que plusieurs modèles de formes différentes peuvent rendre compte des valeurs expérimentales de $B(T)$ avec la même précision. Afin de pallier à cette ambiguïté, de nouvelles méthodes, dites d'inversion, ont été introduites. Celles-ci ne nécessitent aucune hypothèse particulière sur la forme de $u(r)$: à un couple de valeurs expérimentales ($B(T)$, T) on fait correspondre un point (r , $u(r)$) de la courbe de potentiel. Ces méthodes sont beaucoup plus complexes que la précédente, aussi, dans le cadre de cet article, nous ne pourrions qu'en esquisser le principe.

La méthode repose sur une forme différente de l'équation (29). Supposons momentanément que le potentiel soit constitué d'un coeur rigide ($u = \infty$, $r < \sigma$) et d'une partie attractive considérée comme une perturbation (u_{att} faible, $r > \sigma$). Dans ces conditions $1 - \exp(-u_{att}/kT) \simeq u_{att}/kT$, et l'équation (29) devient:

$$B(T) \simeq \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3} + 2\pi N_A \int_\sigma^\infty \frac{u_{att}}{kT} r^2 dr, \quad (33)$$

Fig. 1. Potentiel intermoléculaire en forme de puits carré (Eq. 30) et potentiel de Lennard-Jones (Eq. 32).



et

$$T \frac{dB}{dT} = - 2 \pi N_A \int_{\sigma}^{\infty} \frac{u_{att}}{kT} r^2 dr, \quad (34)$$

de sorte que (33) s'écrit sous la forme:

$$B(T) = \frac{2 \pi N_A \sigma^3}{3} - T \frac{dB}{dT}. \quad (35)$$

Les approximations introduites sont maintenant rectifiées en remplaçant σ par une longueur caractéristique inconnue $\bar{r}(T)$ dépendant de T . L'équation (29) est alors remplacée par

$$B(T) = 2 \pi N_A \bar{r}^3(T)/3 - T \frac{dB}{dT}. \quad (36)$$

De plus, on postule que

$$u(\bar{r}) = G(T) kT, \quad (37)$$

où $G(T)$ est une fonction inconnue, appelée fonction d'inversion. Celle-ci possède la propriété remarquable d'être peu sensible à la forme du potentiel. Ce sont les équations (36) et (37) qui régissent l'opération d'inversion à partir des valeurs expérimentales de $B(T)$ et dB/dT ; celle-ci est un processus d'itération qui se fait de la façon suivante: à partir d'une fonction potentielle de départ approchée $u_0(r)$, qui est en général celle de Lennard-Jones (32), on calcule la quantité $B_0(T) + T dB_0/dT$ et \bar{r}_0 à partir de (36)

$$\bar{r}_0^3 = (B_0 + T dB_0/dT) / (\frac{2}{3} \pi N_A). \quad (38)$$

Une première fonction d'inversion $G_0(T) = u_0(\bar{r}_0)/kT$ peut ainsi être calculée. Les résultats expérimentaux sont alors utilisés pour obtenir $\bar{r}(T)$

$$\bar{r}^3 = \left[B_{exp} + T (dB/dT)_{exp} \right] / (\frac{2}{3} \pi N_A), \quad (39)$$

et un nouveau potentiel $u_1(\bar{r}) = G_0(T) kT$ est obtenu. Celui-ci est alors utilisé pour calculer une nouvelle fonction d'inversion $G_1(T)$ qui permet d'obtenir un meilleur potentiel $u_2(\bar{r}) = G_1(T) kT$, et ainsi de suite. Si la fonction potentielle de départ est assez bonne, un petit nombre d'itérations est en général suffisant pour déterminer un potentiel unique dont la précision n'est limitée que par celle des données expérimentales.

Pour terminer, remarquons que l'équation de van der Waals elle-même peut se mettre sous la forme d'un développement du viriel. On peut l'écrire ($n = 1$):

$$\begin{aligned} \frac{PV}{RT} &= \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}, \\ &= 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots - \frac{a}{RTV}, \\ &= 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots \end{aligned} \quad (40)$$

Le deuxième coefficient du viriel d'un gaz de van der Waals est donc

$$B_{VW}(T) = b - \frac{a}{RT}. \quad (41)$$

Nous voyons que $B_{VW}(T)$ est négatif à basse température et devient positif à haute température, ce qui traduit bien la réalité expérimentale, sauf qu'il ne présente pas le maximum observé pour les gaz réels. L'équation (41) permet d'obtenir une valeur approchée de la température de Boyle-Mariotte T_B d'un gaz, définie par $B(T_B) = 0$: $T_B = a/Rb$. C'est à cette température qu'un gaz réel suit le mieux la loi de Boyle-Mariotte et que, par conséquent, son comportement se rapproche le plus de celui du gaz parfait. En d'autres termes, c'est la température pour laquelle les forces de répulsion et d'attraction intermoléculaires se compensent. L'expression de $B_{VW}(T)$ montre également très clairement que la répulsion due aux collisions des sphères rigides augmente la pression, tandis que les forces d'attraction au contraire la diminue par rapport à celle qu'aurait un gaz parfait de même densité. Le troisième coefficient du viriel d'un gaz de van der Waals est égal, d'après (40), à b^2 . Ce résultat n'est pas du tout en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent que le troisième coefficient du viriel $C(T)$ des gaz réels dépend fortement de la température. L'équation de van der Waals n'est donc correcte que jusqu'au deuxième coefficient du viriel, c'est à dire qu'elle rend bien compte des collisions binaires dans le gaz.

CONCLUSION

L'équation de van der Waals eut une influence considérable sur le développement de la théorie cinétique des gaz et la thermodynamique. Nous avons déjà mentionné qu'elle fournissait une première explication de la transition de phase

liquide-gaz, et dès 1875, Maxwell proposa une règle qui permettait de placer le palier d'équilibre liquide-gaz^{*}. En 1880, van der Waals remarqua qu'en utilisant les variables réduites P/P_c , V/V_c et T/T_c (c désignant les grandeurs critiques correspondantes), le comportement de tous les gaz pouvait se traduire par la même équation d'état; c'est là le principe des états correspondants. Ce principe n'est suivi qu'approximativement par les gaz réels; néanmoins, il est très utile pour déterminer les propriétés des gaz et même des liquides à partir d'un minimum de données expérimentales. De 1889 à 1912, van der Waals se consacra surtout à une généralisation de son équation aux mélanges en écrivant les constantes a et b sous la forme suivante:

$$a = \sum_{i,j} x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_{i,j} x_i x_j b_{ij}, \quad (42)$$

où les x_i représentent les fractions molaires des constituants du mélange. Après la première guerre mondiale, les idées de van der Waals furent quelque peu oubliées, et bientôt on ne se souvint plus que de son équation d'état, point culminant de son oeuvre. Cette désaffection peut sans doute s'expliquer par le fait qu'à ce moment-là, les physiciens tournèrent toute leur attention vers la théorie des quanta et la mécanique quantique naissante qui s'avéraient plus prometteuses pour déterminer la nature et l'origine des forces intermoléculaires. Mais voilà que, de nos jours, ces idées réapparaissent sous une forme plus moderne. Dès 1938, le principe des états correspondants fut rattaché au fait que les potentiels intermoléculaires de très nombreuses molécules ont une forme géométrique commune^{**}. Dans les années cinquante et soixante, de nouvelles théories

* Les deux surfaces découpées par l'isotherme de van der Waals en forme de \cup et la droite horizontale du palier qui la traverse doivent être égales.

** Cette forme géométrique commune se traduit par une expression analytique pour $u(r)$. Par exemple, $u(r) = \epsilon \varphi(r/\sigma)$, où ϵ représente la profondeur du puits de potentiel, et σ est tel que $u(\sigma) = 0$. Le potentiel de Lennard-Jones donné par l'équation (32) est de cette forme.

perturbatives de l'état liquide furent développées avec succès; celles-ci ont pour fondements la séparation nette entre forces de répulsion dues aux collisions et forces d'attraction intermoléculaires, qui est à la base de l'équation de van der Waals. Cette dichotomie provient du fait que la structure moléculaire d'un liquide simple est essentiellement déterminée par la partie répulsive du potentiel, c'est à dire par les forces de répulsion développées au moment des collisions, tandis que les forces d'attraction ne jouent que le rôle d'une sorte de "ciment" qui maintient les molécules ensemble à une densité élevée; on en tient compte grâce à un calcul de perturbation*. Egalement dans les années soixante, la théorie des mélanges de van der Waals fut reprise à nouveau sous le nom de "modèle à fluide unique de van der Waals". Dans cette version, les paramètres du potentiel intermoléculaire du fluide unique sont calculés à partir des paramètres des potentiels entre les constituants i et j du mélange par des formules analogues à celle qu'obtint van der Waals pour les coefficients a et b (voir (42)). Par exemple, pour un mélange binaire on obtient:

$$\begin{aligned}\sigma^3 &= x_1^2 \sigma_{11}^3 + 2x_1 x_2 \sigma_{12}^3 + x_2^2 \sigma_{22}^3, \\ \epsilon \sigma^3 &= x_1^2 \epsilon_{11} \sigma_{11}^3 + 2x_1 x_2 \epsilon_{12} \sigma_{12}^3 + x_2^2 \epsilon_{22} \sigma_{22}^3,\end{aligned}\tag{43}$$

où σ_{ij} est tel que $u_{ij}(\sigma_{ij}) = 0$ et où ϵ_{ij} représente la profondeur du puits du potentiel d'interaction u_{ij} entre les molécules des constituants i et j . Ces quelques exemples montrent bien que, loin d'être reléguées au rang de monument historique, les idées de van der Waals sont encore bien vivantes dans la physique d'aujourd'hui.

* On met le potentiel sous la forme $u(r) = u_{\text{rép}} + u_{\text{att}}$. Le terme $u_{\text{rép}}$ est choisi de sorte que les propriétés d'un système de molécules interagissant par son intermédiaire soient bien connues. On prend en général le potentiel correspondant à l'interaction entre les sphères rigides ($u = \infty$, $r < \sigma$; $u = 0$, $r > \sigma$). C'est la raison pour laquelle le fluide de sphères rigides constitue, pour l'étude de l'état liquide, un modèle de référence qui, de ce fait, a été très soigneusement étudié. Le terme u_{att} est alors traité par la méthode des perturbations.

APPENDICE I

DEMONSTRATION DU THEOREME DU VIRIEL DE CLAUSIUS

Considérons une assemblée de particules i repérées par leurs rayons vecteurs \vec{r}_i et soumises à des forces totales \vec{F}_i (incluant les forces extérieures dues, par exemple, à la présence de parois). Etudions la quantité $\sum \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i$, où \vec{p}_i désigne la quantité de mouvement ($m \vec{v}_i$) d'une particule. Sa dérivée par rapport au temps s'écrit:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i \right) &= \sum_i \frac{d\vec{p}_i}{dt} \cdot \vec{r}_i + \sum_i \vec{p}_i \cdot \frac{d\vec{r}_i}{dt}, \\ &= \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + \sum_i \frac{p_i^2}{m}, \end{aligned} \quad (I-1)$$

puisque le principe fondamental de la dynamique permet d'écrire $d\vec{p}_i/dt = \vec{F}_i$ et $d\vec{r}_i/dt = \vec{p}_i/m$. La valeur moyenne dans le temps de (I-1) donne:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} \left(\sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i \right) dt &= \frac{1}{\tau} \left[\left(\sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i \right)_\tau - \left(\sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i \right)_0 \right], \\ &= \overline{\sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i} + 2\overline{E_c}, \end{aligned} \quad (I-2)$$

où $E_c = \sum p_i^2/2m$ représente l'énergie cinétique totale du système. La quantité $-(1/2) \sum \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i$ est appelée viriel de Clausius. Comme $\sum \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i$ reste fini pour un gaz confiné, le membre de gauche de l'équation précédente tend vers 0 pour des temps suffisamment longs ($\tau \rightarrow \infty$), et on obtient le théorème du viriel de Clausius:

$$\overline{E_c} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i}, \quad (I-3)$$

à l'équilibre, l'énergie cinétique moyenne d'un gaz est égale à son viriel moyen.

APPENDICE II

DERIVATION DE L'EXPRESSION (29) DE B(T)

Nous avons vu que B(T) pouvait se mettre sous la forme (Eq. 28):

$$B(T) = - (2\pi N_A / 3kT) \int_0^{\infty} \exp(-u/kT) (du/dr) r^3 dr. \quad (\text{II-1})$$

On peut obtenir une expression plus simple, et plus pratique dans certains cas, grâce à une intégration par parties. En effet, l'intégrale I de l'équation précédente se met sous la forme:

$$I = kT \int_0^{\infty} \frac{d}{dr} [1 - \exp(-u/kT)] r^3 dr, \quad (\text{II-2})$$

son intégration par parties conduit alors à l'expression:

$$I = \left\{ kT r^3 [1 - e^{-u(r)/kT}] \right\}_{r=0}^{r=\infty} - 3kT \int_0^{\infty} [1 - e^{-u(r)/kT}] r^2 dr.$$

Le premier terme s'annule pour $r=0$ (à cause de r^3) et pour $r \rightarrow \infty$; en effet, dans ce cas: $1 - \exp(-u/kT) \simeq u/kT$ et si $u(r) \sim r^{-n}$ avec $n > 3$ (en général $n=6$), ce terme s'annule. B(T) s'écrit alors:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} [1 - \exp(-u/kT)] r^2 dr. \quad (\text{II-3})$$

APPENDICE III

EXPRESSION DE B(T) POUR LE POTENTIEL DE LENNARD-JONES (12,6)

L'interprétation des résultats expérimentaux obtenus pour le deuxième coefficient du viriel, à l'aide du potentiel de Lennard-Jones, remonte à l'intégration analytique de B(T) pour le modèle général (m,n), réalisée en 1924. Dans le cas du potentiel (12,6) (voir Eq. 32), on obtient:

$$B(T) = (2\pi N_A \sigma^3 / 3) \sum_{j=0}^{\infty} \beta_j (\epsilon/kT)^{(2j+1)/4}, \quad (\text{III-1})$$

où

$$\beta_j = - \frac{2^{(j+\frac{1}{2})}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right). \quad (\Gamma, \text{fonction gamma}) \quad (\text{III-2})$$

Les coefficients β_j , ainsi que B(T), ont été tabulés.

REFERENCES

Pour permettre une meilleure orientation du lecteur parmi les divers sujets abordés dans cet article, nous avons classé les références par rubriques.

Références générales.

1. G. Bruhat. - "Thermodynamique". 6^e Edition revue et augmentée par A. Kastler. Editions Masson, Paris (1968). Chap. XII et XIII.
2. L. Couture, Ch. Chahine et R. Zitoun. - "Thermodynamique. Cours, exercices et problèmes résolus". Editions Dunod Université, Paris (1989). Chap. 5 et 6.
3. Y. Doucet. - "Cours de thermodynamique". Editions Dunod Université, Paris (1972). Chap. 4 et 5.

Démonstrations originales de van der Waals, Boltzmann et Lorentz.

4. L. Boltzmann. - "Leçons sur la théorie des gaz". Traduction française, Editions Jacques Gabay, Paris (1987). 2^e Partie, Chap. I et II.
5. S.G. Brush. - "The kind of motion we call heat - A history of the kinetic theory of gases in the 19th century". Editions North-Holland, Amsterdam (1986). Volume 2, p. 386-421.
6. S.G. Brush. - "Development of the Kinetic Theory of Gases V. The Equation of State". American Journal of Physics, 29, p. 593 (1961).
7. E. Segrè - "les Physiciens classiques et leurs découvertes: de la chute des corps aux ondes hertziennes". Traduction française, Editions Fayard, Paris (1987). Chap. 6 et appendice 14.

Théorème du viriel.

8. B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet. - "Physique statistique". Editions Hermann, Paris (1989). p. 704.
9. H. Goldstein. - "Mécanique classique". Traduction française, Presses Universitaires de France, Paris (1964). p. 76.

Equation d'état du viriel et coefficients du viriel.

10. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird. - "Molecular Theory of Gases and Liquids". Editions John Wiley, New York (1964). Chap. 3.
11. L.E. Reichl. - "A Modern Course in Statistical Physics". University of Texas Press, Austin (1980) et Arnold (1980). Chap. 11.
12. M. Rigby, E.B. Smith, W.A. Wakeham et G. Maitland. - "The Forces Between Molecules". Clarendon Press, Oxford (1986). Chap 4.
13. G. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith et W.A. Wakeham. - "Intermolecular Forces - Their Origin and Determination". Clarendon Press, Oxford (1987). Chap. 3.
14. Référence 8. Complément V.C, p. 704.

Transition liquide-Gaz.

15. Référence 8. Complément III.G, p. 415

Etat liquide.

16. Référence 12. Chap. 7.
17. Référence 13. Chap. 8.
18. J. Lebowitz et E. Waisman. - "Statistical Mechanics of Simple Fluids: Beyond van der Waals". Physics Today, 33, p. 24, (mars 1980).

Théorie cinétique des gaz.

19. Ch.Ruhla. - "la Physique du Hasard - de Blaise Pascal à Niels Bohr". Editions Hachette, Paris (1989). Chap. 4.

l'Héritage de van der Waals.

20. J.S. Rowlinson. - "Legacy of van der Waals". Nature, 224, p. 414, (août 1973).

Méthodes d'inversion de B(T)

21. Référence 12. p. 93-96.

22. Référence 13. p. 132-143.

Dérivation détaillée de l'expression de B(T) pour le potentiel de Lennard-Jones.

23. D. Rapp. - "Statistical Mechanics". Holt, Rinehart and Winston, New York (1972). p. 209.

Tables donnant les valeurs des coefficients a et b de van der Waals

24. "Handbook of Chemistry and Physics". The Chemical Rubber Co., Ohio. p. D-141.

Tables donnant les valeurs expérimentales de B(T).

25. J.H. Dymond et E.B. Smith. - "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures - A Critical Compilation". Clarendon Press, Oxford (1980).

Tables donnant les valeurs de B(T) et de β_j pour le potentiel de Lennard-Jones (6,12).

26. Référence 10. p. 1114 et 1119

27. Référence 11. p. 364 et 365.

28. Référence 13. p. 553.

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier M. Ch. Ruhla, professeur à l'université Claude-Bernard (Lyon-1), pour ses encouragements et ses conseils, toujours judicieux; ainsi que M. M. Serréro, professeur au lycée Louis-le-Grand, pour sa lecture très approfondie du manuscrit et ses nombreuses suggestions constructives.