Préparation à l'Agrégation de Sciences Physiques ENSP - Montrouge François Levrier

Thermodynamique - Corrigé du TD 1

Théorie cinétique des gaz

8 novembre 2005

I - Interprétation microscopique de la pression

1. Dans le modèle du gaz parfait monoatomique, les particules sont assimilées à des sphères dures quasi-ponctuelles, dont les interactions sont purement locales et sans dissipation, c'està-dire qu'elles interagissent uniquement lors de chocs élastiques. D'autre part, on suppose que les vitesses de ces particules sont aléatoires à la fois en direction et en norme (hypothèse du chaos moléculaire) et que la distribution des vitesses, dont il est question plus loin, est stationnaire, homogène et isotrope.



Figure 1.1: Interprétation microscopique de la pression - cas simpliste.

2. Considérons une particule de gaz de vitesse $\mathbf{v} = u\mathbf{e}_x$, où \mathbf{e}_x est le vecteur unitaire de l'axe Ox indiqué sur la figure 1.1. Lors d'une collision avec la paroi, dont la masse est bien supérieure à celle de la particule, cette dernière subit une variation de sa quantité de mouvement, tandis que la paroi reste immobile. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la particule s'écrit, entre le début et la fin du choc,

$$m\Delta \mathbf{v} = m(\mathbf{v}' - \mathbf{v}) = \int_0^{\tau} \mathbf{F} \mathrm{d}t,$$

où τ est la durée de la collision et **F** la force instantanée exercée par la paroi sur la particule. Cette force, dépendante du temps a priori, étant supposée perpendiculaire à la paroi, on a $v'_y = v_y = 0$ et $v'_z = v_z = 0$. Le choc étant par ailleurs supposé élastique, il s'ensuit que $\mathbf{v}'^2 = \mathbf{v}^2$ et donc $v'_x = -v_x = -u$. D'après la conservation de la quantité de mouvement totale du système isolé {*particule+paroi*} au cours du choc, l'impulsion acquise par la paroi au cours de cette collision est

$$\mathrm{d}\mathbf{P} = -m\Delta\mathbf{v} = 2mu\mathbf{e}_x$$

La "vitesse" acquise par la paroi est alors donnée par

$$v_p = |\mathbf{v}_p| = \left|\frac{\mathbf{P}}{M}\right| = 2\frac{m}{M}u \ll u.$$

L'accumulation des chocs sur une paroi est contrebalancée par les chocs sur la paroi opposée, d'où l'immobilité de l'enceinte. Remarquons que si M n'est plus excessivement grande devant m, les chocs individuels ont un effet non négligeable. C'est ce qui se passe dans le cas du mouvement Brownien.

Entre les instants t et t + dt, le nombre de chocs subis par une portion de la paroi de surface dS correspond au nombre de particules de vitesse $\mathbf{v} = u\mathbf{e}_x$ se trouvant dans le cylindre de base dS et de hauteur udt. D'après l'hypothèse sur la distribution des vitesses, une particule sur six possède une telle vitesse, donc la variation totale de quantité de mouvement de la portion dS de la paroi pendant dt est

$$\mathrm{d}\mathbf{P} = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \mathrm{d}Su \mathrm{d}t \times 2mu \mathbf{e}_x = \frac{1}{3} nmu^2 \mathrm{d}S \mathrm{d}t \mathbf{e}_x$$

où l'on a introduit la densité numérique n = N/V, supposée uniforme. La force subie par cette portion de paroi est alors proportionnelle dS,

$$\mathrm{d}\mathbf{F} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{P}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{3}nmu^2\mathrm{d}S\mathbf{e}_x,$$

et la pression p est alors simplement donnée par

$$p = \frac{|\mathrm{d}\mathbf{F}|}{\mathrm{d}S} = \frac{1}{3}nmu^2$$

3. Le problème se traite de manière semblable. Considérant une particule de vitesse \mathbf{v} quelconque entrant en collision avec la paroi, comme indiqué sur la figure 1.2, la variation de la quantité de mouvement de la particule est perpendiculaire à la paroi, et donc

$$v'_x = v_x + \frac{1}{m} \int_0^\tau F_x dt = -v_x, \quad v'_y = v_y \quad \text{et} \quad v'_z = v_z.$$

L'impulsion transmise à la paroi est alors $d\mathbf{P} = 2mv_x \mathbf{e}_x$. Entre les instants t et t + dt, le nombre de chocs subis par une section dS de la paroi de la part de particules possédant une telle vitesse \mathbf{v} à $d^3\mathbf{v}$ près est égal à

$$\mathrm{d}N(\mathbf{v}) = nf(\mathbf{v})\mathrm{d}^3\mathbf{v}(\mathbf{e}_x.\mathbf{v})\mathrm{d}S\mathrm{d}t,$$



Figure 1.2: Interprétation microscopique de la pression - cas d'une distribution quelconque de vitesses. Représentation du vecteur vitesse en coordonnées sphériques.

où $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ est la probabilité qu'une particule ait une vitesse \mathbf{v} à $d^3\mathbf{v}$ près. Comme dans la question précédente, cette formule fait intervenir le volume $v_x dt dS = (\mathbf{e}_x dS).(\mathbf{v} dt)$ du cylindre dans lequel doivent se trouver les particules à l'instant t pour être en mesure de rentrer en collision avec dS pendant l'intervalle de temps considéré.

D'après l'hypothèse d'isotropie, on peut réécrire la distribution des vitesses en utilisant les coordonnées sphériques de la figure 1.2.

$$f(\mathbf{v})d^{3}\mathbf{v} = g(v)v^{2}dv\sin\theta d\theta d\phi = g(v)v^{2}dvd\Omega,$$

où $v = |\mathbf{v}|$ est la norme du vecteur vitesse et g est une fonction telle que la probabilité qu'une particule ait une vitesse de norme v à dv près soit $g(v) \times 4\pi v^2 dv$. La quantité de mouvement reçue par dS de la part des particules de vitesse \mathbf{v} à $d^3\mathbf{v}$ près est alors

$$d\mathbf{P} = 2mv_x dN_{\mathbf{v}} \mathbf{e}_x = 2m \times v \cos\theta \times n \times g(v)v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi \times v \cos\theta dS dt,$$

soit, en regroupant les facteurs,

$$d\mathbf{P} = 2nmv^4 g(v)\sin\theta\cos^2\theta\,dvd\theta d\phi dSdt.$$

L'intégration sur la direction (θ, ϕ) de la vitesse donne

$$\mathrm{d}\mathbf{P} = 2nmv^4 g(v) \mathrm{d}v \mathrm{d}S \mathrm{d}t \times \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta \,\mathrm{d}\theta \times \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi = \frac{4\pi}{3} nmv^4 g(v) \mathrm{d}v \mathrm{d}S \mathrm{d}t.$$

Il faut noter que l'intégration sur θ ne se fait que de 0 à $\pi/2$, car seules les particules dont la vitesse est telle que $v_x > 0$ peuvent entrer en collision avec la paroi, d'après la figure.

L'intégration finale sur v fait donc apparaître la moyenne de v^2 ,

$$\mathrm{d}\mathbf{P} = \frac{1}{3}nm\mathrm{d}S\mathrm{d}t \times \int_0^\infty v^2 g(v) 4\pi v^2 \mathrm{d}v = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}\mathrm{d}S\mathrm{d}t.$$

On retrouve finalement le même résultat qu'avec le modèle simpliste, où u est remplacée par la vitesse quadratique moyenne v_q ,

$$p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2} = \frac{1}{3}nmv_q^2.$$

L'identité du facteur numérique 1/3 entre les deux modèles n'est qu'une coïncidence. 4. L'énergie cinétique microscopique totale du gaz est la somme des énergies cinétiques de chaque particule, et on peut l'écrire en introduisant la vitesse quadratique moyenne,

$$\mathcal{E}_c = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{Nm}{2} \times \frac{1}{N} \sum_i v_i^2 = \frac{Nm}{2} \overline{v^2} = \frac{Nm}{2} v_q^2$$

La définition de la température cinétique et l'expression de la pression trouvée à la question précédente permettent alors d'en déduire l'équation d'état du gaz parfait,

$$p = \frac{1}{3}nmv_q^2 = \frac{2\mathcal{E}_c}{3V} = \frac{Nk_BT}{V}$$

Quant à l'énergie interne, elle se résume à l'énergie cinétique microscopique de translation $U = \mathcal{E}_c$. Ceci n'est bien entendu plus valable dès lors qu'il existe des degrés de liberté internes, comme c'est le cas pour les gaz polyatomiques.

5. En fonction des paramètres donnés, à savoir la masse molaire M des constituants de l'air, on a la vitesse quadratique moyenne selon

$$v_q^2 = \frac{3k_BT}{m} = \frac{3k_B\mathcal{N}T}{M}$$

où $\mathcal{N} = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le nombre d'Avogadro. On en déduit, pour T = 293 K,

$$v_q(O_2) = 479 \text{ m.s}^{-1}$$
 et $v_q(N_2) = 512 \text{ m.s}^{-1}$

II - Distribution des vitesses de Maxwell

1. Sans hypothèse autre que la présence d'un nombre "suffisamment grand" de particules dans tout élément de volume macroscopique, on peut écrire *a priori* que la probabilité d*P* de trouver, à l'instant *t*, une particule de vitesse \mathbf{v} à d³ \mathbf{v} près dans un volume d³ \mathbf{r} autour du point \mathbf{r} s'écrit en fonction d'une fonction de distribution \mathcal{F} selon

$$dP(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v}$$

L'hypothèse de stationnarité permet de s'affranchir de la dépendance en temps. Quant à l'homogénéité, elle implique que la fonction \mathcal{F} ne dépend pas non plus de \mathbf{r} ,

$$\mathrm{d}P = \mathcal{F}(\mathbf{v})\mathrm{d}^3\mathbf{r}\mathrm{d}^3\mathbf{v}.$$

En intégrant sur la position, on définit une fonction de distribution $f(\mathbf{v})$ telle que la probabilité qu'une particule quelconque du fluide ait une vitesse \mathbf{v} à d³ \mathbf{v} près s'écrive

$$f(\mathbf{v}) = \int \mathcal{F}(\mathbf{v}) \mathrm{d}^3 \mathbf{r} = V \mathcal{F}(\mathbf{v}),$$

où V est le volume total considéré. D'autre part, l'isotropie implique que $f(\mathbf{v})$ ne doit dépendre que de la norme v de la vitesse, ou encore de son carré, car toutes les directions sont équivalentes, de sorte que

$$f(\mathbf{v}) = g(v^2) = g(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = h(v_x^2)h(v_y^2)h(v_z^2).$$

En effet, les trois directions Ox, Oy et Oz étant équivalentes, les composantes correspondantes de la vitesse, ainsi que leurs carrés, sont des variables aléatoires indépendantes, ce qui permet la factorisation. De plus, les fonctions de distribution de chacun des carrés sont identiques car aucune direction n'est privilégiée.

Dérivons g par rapport à une composante particulière, par exemple v_x . On obtient

$$\frac{\partial g}{\partial v_x} = g'(v^2) \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = 2g'(v^2)v_x = (2v_x)h'(v_x^2)h(v_y^2)h(v_z^2).$$

On en déduit, en faisant le rapport de ces expressions avec l'équation définissant h, que

$$\frac{g'(v^2)}{g(v^2)} = \frac{h'(v_x^2)}{h(v_x^2)} = \frac{h'(v_y^2)}{h(v_y^2)} = \frac{h'(v_z^2)}{h(v_z^2)} = -B,$$

où B est une constante. En effet, l'égalité de fonctions dépendant de variables différentes implique que ces fonctions sont constantes. En intégrant, on a

$$h(v_x^2) = A \exp(-Bv_x^2)$$
 et $g(v^2) = A^3 \exp(-Bv^2)$,

ce qui montre que la distribution des vitesses $f(\mathbf{v})$ est une Gaussienne. 2. La probabilité qu'une particule ait une vitesse \mathbf{v} à d³ \mathbf{v} près est

$$dP(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = g(v^2)v^2d\Omega dv = A^3 \exp{(-Bv^2)v^2}d\Omega dv,$$

où $v^2 d\Omega dv$ est l'élément d'intégration dans l'espace des vitesses en coordonnées sphériques. La normalisation de la probabilité permet de relier A et B. En effet,

$$\int dP = \int d\Omega \int_0^\infty A^3 \exp(-Bv^2) v^2 dv = 4\pi A^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4B^{3/2}} = 1 \quad \text{donc} \quad A = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2}.$$

D'autre part, le calcul de la vitesse quadratique moyenne fournit une seconde équation permettant de déterminer complètement A et B en fonction des paramètres du problème,

$$\overline{v^2} = \int v^2 dP = \int d\Omega \int_0^\infty \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-Bv^2) v^4 dv = 4\pi \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \frac{6\sqrt{\pi}}{16B^{5/2}} = \frac{3}{2B} = \frac{3k_B T}{m}$$

Finalement, la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann s'écrit

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right).$$



Figure 3.1: Libre parcours moyen - modèle des sphères dures.

III - Libre parcours moyen et section efficace

1. Comme l'indique la figure 3.1, dans le modèle des sphères dures, la particule projectile subit une collision avec une cible si le paramètre d'impact - distance minimale entre les centres des deux particules au cours du mouvement - est inférieur à 2R. La trajectoire du projectile est une ligne brisée du fait de ces collisions, mais il est possible de représenter les libres parcours successifs bout à bout, comme c'est le cas sur la figure 3.1. On voit alors que si on note v la vitesse de la particule, le nombre de collisions subies pendant un temps dt est égal au nombre de cibles présentes à l'intérieur du cylindre de base $\pi(2R)^2$ et de hauteur vdt. La densité numérique de particules cibles étant n, ce nombre de collisions est $n_c = 4\pi nvR^2 dt$. Le libre parcours moyen est alors le rapport de la distance parcourue au nombre de collisions, donc

$$l = \frac{v \mathrm{d} t}{n_c} = \frac{1}{4\pi R^2 n}.$$

Par conséquent, la section efficace de collision dans ce modèle est $\sigma = 4\pi R^2$, soit exactement la surface d'une particule individuelle.

2. Dans le cas où les cibles sont en mouvement, la vitesse intervenant dans le calcul du libre parcours moyen est la vitesse relative $\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_p - \mathbf{v}_c$ entre le projectile et la cible. Le calcul étant identique par ailleurs, il convient donc d'estimer la vitesse relative moyenne des particules entre elles. Une possibilité est d'écrire la vitesse relative quadratique moyenne

$$\overline{\mathbf{v}_r^2} = \overline{\mathbf{v}_p^2 + \mathbf{v}_c^2 - 2\mathbf{v}_p \cdot \mathbf{v}_c} = 2\overline{\mathbf{v}^2},$$

car les directions des vitesses étant aléatoires, la moyenne du produit scalaire $\mathbf{v}_p \cdot \mathbf{v}_c$ est nulle. On en déduit que la vitesse relative moyenne est environ $\sqrt{2}$ fois plus grande que la vitesse moyenne individuelle, de sorte que, pendant dt, le projectile parcourt la distance vdt mais le nombre des collisions est multiplié par $\sqrt{2}$, soit $n_c = 4\sqrt{2\pi R^2 nv} dt$, donc

$$l = \frac{v dt}{n_c} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi R^2 n} \quad \text{et} \quad \sigma = 4\sqrt{2}\pi R^2.$$

Pour l'application numérique, on réécrit ce résultat en introduisant la température T et la pression p, sachant que $n = p/(k_B T)$. On en déduit que pour l'air à 295 K et sous 1 bar, le libre parcours moyen est $l \simeq 750$ Å

IV - Fuites

1. Considérant une particule de vitesse \mathbf{v} , celle-ci s'échappe par le trou entre les instants t et t + dt si elle se trouvait au temps t à l'intérieur du cylindre de volume $Sv \cos\theta dt$. Le nombre $dN(\mathbf{v})$ de particules semblables - à $d^3\mathbf{v}$ près - qui s'échappent pendant cet intervalle de temps a déjà été calculé et vaut

$$\mathrm{d}N(\mathbf{v}) = n(t)f(\mathbf{v})\mathrm{d}^3\mathbf{v}v\cos\theta S\mathrm{d}t,$$

où n(t) est la densité numérique de particules à l'instant t. Notons que cette écriture suppose implicitement que les fuites n'altèrent pas la distribution des vitesses. Utilisant les résultats obtenus pour la distribution des vitesses de Maxwell, on a

$$dN(\mathbf{v}) = n(t) \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) (v^2 dv d\Omega) v \cos\theta S dt.$$

L'intégration sur la direction et la norme de la vitesse donne alors, avec $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$,

$$\mathrm{d}N = n(t)S\mathrm{d}t \left(\frac{k_BT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

Le nombre de particules contenues dans l'enceinte varie alors selon la loi

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -N(t)\frac{S}{V}\left(\frac{k_BT}{2\pi m}\right)^{1/2} \quad \text{soit} \quad N(t) = N(0)\exp\left[-t\frac{S}{V}\sqrt{\frac{k_BT}{2\pi m}}\right]$$

En supposant que la température reste constante - ce qui revient ici aussi à faire l'hypothèse que les fuites ne modifient pas la distribution des vitesses - la pression est donnée par

$$p(t) = p(0) \exp\left[-t\frac{S}{V}\sqrt{\frac{k_BT}{2\pi m}}\right].$$

La constante de temps de ce processus, pour un litre de dihydrogène à 0 °C s'échappant au travers d'un trou de surface 1 μm^2 est alors

$$\tau = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}} = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{2\pi M_{\rm H_2}}{k_B \mathcal{N} T}} = \frac{10^{-3}}{10^{-12}} \sqrt{\frac{2 \times 3,14159 \times 2.10^{-3}}{1,38 \times 6,02 \times 273,15}} \simeq 2,35.10^6 \, \rm s$$

2. En régime stationnaire, il y a autant de particules traversant le trou du compartiment 1 vers le compartiment 2 que de particules effectuant le trajet inverse. Par conséquent,

$$dN_{1\to 2} = dN_{2\to 1}$$
 soit $\frac{N_1\sqrt{T_1}}{V_1} = \frac{N_2\sqrt{T_2}}{V_2}$ et $\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}$.

V - Equation d'état de Van der Waals

1. À la différence du modèle du gaz parfait, dans le cas d'un gaz de Van der Waals, les interactions moléculaires peuvent être à longue portée, et les particules ne sont plus quasiponctuelles. Le potentiel d'interaction correspondant est fortement répulsif à courte distance et attractif à plus grande distance. Le premier effet correspond à la taille finie des molécules, et se traduit par une diminution du volume effectivement accessible au gaz. En conséquence, la prise en compte de ce terme conduit à une nouvelle équation d'état

$$p(V-b) = RT,$$

où b, appelé covolume, représente le volume de gaz interdit aux molécules.

D'autre part, considérant une molécule proche la paroi, on voit que la résultante des interactions attractives - du fait des molécules à distance suffisante - est non nulle et dirigée vers l'intérieur du récipient. Ceci résulte en une diminution de la pression p. La diminution de pression, dite pression interne ou pression moléculaire p_m , est proportionnelle d'une part au nombre de collisions "manquantes" contre la paroi et d'autre part à l'énergie totale d'interaction d'une molécule de la paroi avec les autres molécules. Ces deux facteurs étant proportionnels à la densité n/V, il vient que, pour une mole de gaz, $p_m = aV^{-2}$, et donc

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

ce qui est équivalent à l'équation donnée dans l'énoncé.

2. Pour *n* moles de gaz, le covolume est simplement multiplié par *n*, car il est évidemment proportionnel à la quantité de matière. Quant à la pression interne, le raisonnement de la question précédente a déjà montré qu'elle variait comme $a(n/V)^2$. Par conséquent, on a

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

3. En exprimant la pression à partir de l'équation de Van der Waals, on a la relation

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{V} \left[\left(1 - b\frac{n}{V} \right)^{-1} - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} \right].$$

Aux faibles densités, on peut développer $(1 - bn/V)^{-1}$ de sorte que

$$p = \frac{nRT}{V} \left[\sum_{k \ge 0} \left(b \frac{n}{V} \right)^k - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} \right] \simeq \frac{nRT}{V} \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{n}{V} \right],$$

au premier ordre. L'équation d'état du gaz de Van der Waals correspond bien à un développement du viriel, dont le coefficient d'ordre 1 est

$$b_1(T) = b - \frac{a}{RT}$$

4. Reprenant l'expression de p(V) de la question précédente, à température fixée, on voit que la pression d'un gaz de Van der Waals est la somme de deux termes, l'un positif en $(V - nb)^{-1}$ et l'autre négatif en V^{-2} . Par conséquent, les isothermes de Van der Waals sont telles que $p \to \infty$ avec un comportement en 1/x quand $V \to nb$, quelle que soit la température, le terme de pression interne restant fini. Aux grands volumes $V \to \infty$, le terme dominant est encore le premier, de sorte que $p \sim nRT/V$. On retrouve d'ailleurs là le fait que le gaz parfait est la limite des gaz réels aux faibles densités. Enfin, dans les régimes intermédiaires, selon la valeur de T, la contribution de la pression interne sera sensible ou pas. Dans le premier cas, c'est-à-dire à basse température, il apparaît une portion de courbe pour laquelle la pression augmente avec le volume. Dans le cas contraire, l'isotherme est proche de l'hyperbole des gaz parfaits - à l'effet du covolume près. Voir la figure 5.1.



Figure 5.1: Isothermes de Van der Waals.

La double dérivation de p(V) à température constante et pour une mole de gaz donne

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

L'existence d'un point d'inflexion à tangente horizontale impliquerait que ces deux dérivées soient nulles, donc

$$\frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3} \quad \text{et} \quad \frac{2RT}{(V-b)^3} = \frac{6a}{V^4} \quad \text{soit} \quad \frac{2}{V-b} = \frac{3}{V}$$

Le volume critique est alors $V_c = 3b$. En réinjectant dans l'une des deux équations précédentes, on obtient la température critique T_c , puis en utilisant l'équation d'état, la pression critique p_c . Finalement, on a les coordonnées du point critique,

$$V_c=3b \qquad T_c=\frac{8a}{27Rb} \qquad p_c=\frac{a}{27b^2},$$

et on vérifie qu'elles correspondent bien à un point d'inflexion à tangente horizontale. On reparlera du point critique au moment d'aborder les transitions de phase.

5. En introduisant les variables réduites dans l'équation d'état du gaz de Van der Waals,

$$\left(p_r p_c + \frac{a}{V_r^2 V_c^2}\right) (V_r V_c - b) = RT_r T_c \text{ soit } \left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) (3V_r - 1) = 8T_r.$$

L'intérêt de cette écriture est qu'elle est universelle. Indépendante des valeurs des coefficients a et b, elle est donc indépendante du gaz. Sous cette forme, le réseau d'isothermes est le même pour tous les gaz. En réalité, ceci n'est encore qu'une approximation, et des écarts significatifs sont observés.