

James van der Waals & les agrégats

Physicien hollandais, 1837-1923

Le parcours du physicien hollandais van der Waals est assez atypique : d'abord instituteur, puis professeur dans l'enseignement secondaire, il fréquenta les cours de l'Université de Leyde pendant son temps libre sans avoir le droit de passer les examens, faute d'avoir suivi le cursus classique.

La loi changea en 1873 et c'est ainsi qu'il put soutenir sa thèse : « De la continuité des états liquides et gazeux », thèse remarquée par James Clerk Maxwell et qui se propagea dans les milieux scientifiques une fois traduite en allemand, en français et en anglais. Prix Nobel en 1910, van der Waals fut l'un de ceux qui contribuèrent à la renommée de l'Université d'Amsterdam où il exerça toute sa vie, laissant même à sa retraite sa chaire de physique à son fils Johannes Diderik Junior !



Les travaux de van der Waals ont permis des progrès spectaculaires dans la compréhension des états de la matière.

Suivant des paramètres mesurables à notre échelle (volume, température, pression), un fluide peut exister sous forme liquide ou gazeuse... ou les deux à la fois. Les thermodynamiciens ont proposé de nombreuses « équations d'états » qui visent à relier ces paramètres. Celle élaborée par van der Waals contient deux innovations majeures qui permettent d'établir cette loi « macroscopique » à partir des propriétés des molécules elles-mêmes. Premièrement, les molécules ont un volume « incompressible » : il faut en tenir compte dans un modèle réaliste. Deuxièmement, elles établissent entre elles des liaisons (que la postérité nommera forces de van der Waals). Ces liaisons *inter*-moléculaires sont plus faibles que les liaisons chimiques à l'intérieur des molécules mais de leur intensité dépendra l'état d'un corps pour des conditions données. Prenons par exemple une série de petites molécules : H_2O , NH_3 , CH_4 . Dans les conditions de température et de pression usuelles sur Terre, l'eau existe sous forme liquide alors que l'ammoniac ou le méthane n'existent que sous forme gazeuse. C'est parce que l'interaction entre deux molécules d'eau est plus forte que celle entre deux molécules de méthane. D'autre part,

lorsqu'on chauffe un liquide, on détruit ces liaisons et on permet aux molécules de la surface du liquide de s'échapper sous forme de vapeur. Ces liaisons existent même entre des atomes ou des molécules inertes (argon, hélium, di-azote...) mais elles sont extrêmement faibles. C'est pourquoi il faut descendre à des températures très basses (où l'agitation de la matière est très réduite) pour obtenir ces espèces sous forme liquide. En se basant sur les travaux de van der Waals, Dewar a été le premier à liquéfier le di-azote en 1898 et Kamerlingh Onnes l'hélium en 1908.

LES FORCES DE VAN DER WAALS

Elles n'apparaissent que lorsque les molécules sont très proches. Elles proviennent de dipôles électriques instantanés et éphémères produits dans les molécules par le mouvement des électrons autour de leur noyau chargé positivement.

Questions :

A. Compréhension du texte

- A.1. Chercher quelques renseignements sur le physicien Maxwell.
- A.2. Qu'est ce qu'un fluide?
- A.3. Dans quelle condition un fluide peut-il exister sous les formes liquide et gazeuse à la fois?
- A.4. Les physiciens thermodynamiciens étudient la thermodynamique. Qu'est ce que la thermodynamique? A quelle branche de la physique s'intéresse-t-elle? Donner quelques exemples.
- A.5. Comment appelle-t-on les liaisons chimiques au sein des molécules ?
- A.6. Qu'appelle-t-on « liaison de van der Waals » ? Quelles sont les différences entre une liaison de van der Waals et une liaison chimique?
- A.7. Toutes les liaisons intermoléculaires sont-elles des liaisons de van der Waals?
- A.8. Rappeler les conditions usuelles de température et de pression sur terre.
- A.9. Pourquoi l'eau existe-t-elle principalement sous forme liquide sur terre, alors que l'ammoniac et le méthane, dans les mêmes conditions, sont sous forme gazeuse ?
- A.10. Quelle est l'influence de la température sur les liaisons intermoléculaires?

A.11. Trouver les températures de liquéfaction de l'hélium et du diazote. En comparant ces deux valeurs indiquer si les interactions de van der Waals sont plus intenses dans l'hélium ou dans le diazote. Expliquer pourquoi.

B. Pour aller plus loin: équation de van der Waals d'un gaz

B.1. Quels sont les trois états de la matière?

B.2. Faire une description microscopique de ces trois états.

B.3. Quelle hypothèse fait-on sur les interactions entre molécules dans le modèle du gaz parfait?

B.4. Dans quelles conditions de température et de pression peut-on considérer que le modèle du gaz parfait décrit correctement un gaz?

B.4. Rappeler l'équation d'état d'un gaz parfait. Préciser toutes les notations utilisées ainsi que les unités.

B.5. La prise en compte d'interactions intermoléculaires au sein d'un gaz ainsi que du volume incompressible des molécules aboutit à la modification de l'équation d'état donnée au B.4. On obtient l'équation de van der Waals d'un gaz:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

avec p: pression du gaz

T: température du gaz

V: volume occupé par le gaz

R: constante des gaz

n: nombre de moles de gaz

a et b: coefficients de van der Waals

les unités de p, T, V et n sont les mêmes qu'au B.4.

Le paramètre b représente le volume d'une mole de molécules; il est introduit pour prendre en compte le volume incompressible des molécules. Le paramètre a représente le rôle des attractions entre les molécules de gaz. Les valeurs des coefficients a et b sont caractéristiques de chaque gaz mais sont indépendantes de la température. Elles sont déterminées expérimentalement. Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs:

gaz	a (m ³ .Pa.mol ⁻²)	b (m ³ .mol ⁻¹)
H ₂	2,509 . 10 ⁻²	2,661 . 10 ⁻⁵
O ₂	0,1396	3,183 . 10 ⁻⁵
CO ₂	0,3688	4,267 . 10 ⁻⁵
H ₂ O	0,5609	3,049 . 10 ⁻⁵

i) Quelle équation retrouve-t-on dans le cas où a = b = 0? Expliquer pourquoi.

ii) En utilisant les informations du cours expliquer pourquoi le paramètre a augmente du dihydrogène au dioxyde de carbone.

iii) Toujours en utilisant les informations du cours, expliquer la valeur élevée du paramètre a pour l'eau.

iv) Un réservoir de 10,0 L contenant 25 mol de dioxygène est stocké à 25°C dans un magasin de fournitures pour la plongée. Utilisez les données du tableau et l'équation de van der Waals pour calculer la pression dans le réservoir. Comparer le résultat avec la pression calculée en considérant le dioxygène comme un gaz parfait. Pour que le résultat soit plus parlant on pourra l'exprimer en atmosphères.

Données: 1 atmosphère = 1 atm = 1,01325 . 10⁵ Pa

R = 8,314 Pa.m³.mol⁻¹.K⁻¹

zéro absolu de température: - 273°C