

c Énergie interne d'un gaz de Van der Waals

$$U_{VDW} = \mathcal{E}_k^* + \mathcal{E}_{p,int}$$

- \mathcal{E}_k^* représente l'énergie cinétique barycentrique du gaz, c'est-à-dire son énergie interne s'il n'y avait aucune interaction entre les molécules : il s'agit donc de l'énergie interne du gaz parfait correspondant (de même atomicité que lui) à la température T considérée : $\mathcal{E}_k^* = U_{GP}(T)$.
- Les forces de Van der Waals entre molécules étant attractives⁴ $\rightarrow \mathcal{E}_{p,int} < 0$
- Construisons, avec a , une grandeur homogène à l'énergie potentielle $\mathcal{E}_{p,int}$ en se souvenant qu'une énergie potentielle est homogène au produit de la pression par le volume et en utilisant l'équation de VDW :

$$U_{GPM} = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} PV \rightarrow [PV] = [\mathcal{E}] = \left[\frac{n^2 a}{V} \right]$$

On pourra démontrer, en deuxième année, qu'effectivement $\mathcal{E}_{p,int} = -\frac{n^2 a}{V}$; et donc :

$$U_{VDW} = U_{GP}(T) - \frac{n^2 a}{V}$$

Rq : On retrouve que si $V \xrightarrow[n=cte]{T=cte} \infty$, alors les forces de VDW deviennent négligeable ($\mathcal{E}_{p,int} \rightarrow 0$), donc $U_{VDW} \rightarrow U_{GP}(T)$ ce qui correspond bien à $P \rightarrow 0$ (gaz dilué).

Les gaz (réels) polyatomiques et monoatomiques sont des *gaz parfaits* pour de faibles valeurs de la pression.

Transformation élémentaire des GvdW:

$$\begin{aligned} T &\rightarrow T + dT \\ V &\rightarrow V + dV \\ P &\rightarrow P + dP \\ U &\rightarrow U + dU \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_{vdw} &= U_{GP} - \frac{n^2 a}{V} \\ &\text{pour la même} \\ &\text{atomicité} \\ &= C_V \cdot T - \frac{n^2 a}{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ &= C_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ &= C_V \cdot dT - n^2 a \left(-\frac{1}{V^2} dV \right) \end{aligned}$$

$$dU_{vdw} = C_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

4. et également inversement proportionnelles à une puissance de la distance entre les molécules qui s'attirent.