

# Chapitre 21 : Description des systèmes thermodynamiques à l'équilibre

## 1 Différentes échelles de description

### 1.1 Échelle macroscopique

L'échelle macroscopique est l'échelle de description d'un système dans son ensemble. La dimension  $L$  de l'échelle macroscopique dépend donc du système étudié : fleuve en écoulement, liquide dans un capillaire, etc. À cette échelle, la répartition de la matière dans l'espace peut être considérée comme continue. Les différents états de la matière sont reconnaissables à certaines propriétés macroscopiques particulières :

- les solides ont une forme propre,
- les liquides peuvent s'écouler. Ils prennent la forme du récipient dans lequel ils sont placés. Ils sont séparés du milieu extérieur par une surface libre,
- les gaz peuvent également s'écouler. Ils sont peu denses et remplissent l'ensemble du volume disponible. Ils sont tous miscibles entre eux et en toutes proportions, etc.

Rq : Les gaz et les liquides possèdent la propriété de s'écouler, cela s'explique par leur structure désordonnée à très petite échelle. On les appelle aussi des **fluides**.

À l'échelle macroscopique, un système homogène est décrit par des grandeurs d'ensemble comme la masse, le volume, la quantité de matière et leurs dérivés : masse volumique, volume massique, masse molaire, densité particulaire (voir ci-dessous), etc.

Def : On considère un corps homogène de volume  $V$ , contenant  $N$  particules. On appelle **densité particulaire** la grandeur :

$$n^* = \frac{N}{V}$$

À température et pression ambiante, les solides et les liquides ont une masse volumique d'ordre de grandeur similaire ( $\rho \sim 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), supérieure d'un facteur 1000 à celle des gaz ( $\rho \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). C'est pourquoi on donne également le nom de **phase condensée** aux solides et liquides.

### 1.2 Échelle microscopique

L'échelle microscopique est l'échelle de description des constituants de la matière, c'est-à-dire des atomes ou des molécules. À cette échelle, la matière est discontinue : chaque particule est en mouvement dans l'espace et soumise à l'influence des autres particules qui l'entourent par des actions de longue portée (interaction coulombienne, dipolaire, etc...) ou des actions à très courte portée (chocs).

À l'échelle microscopique, les particules sont caractérisées par des grandeurs mécaniques (position, vitesse, énergie cinétique, potentielle, etc...). La nature des interactions à l'échelle microscopique varie selon l'état physique du système :

- dans un solide, les particules sont en contact les unes avec les autres. La cohésion est assurée par des liaisons chimiques (liaison covalente, ionique, métallique, ...).
- dans un liquide, les particules sont encore quasiment en contact mais sont mobiles les unes par rapport aux autres. Les chocs sont très nombreux et les interactions à distance, bien que moins intenses que des liaisons chimiques, sont encore prépondérantes à cause de la grande proximité des particules.
- dans un gaz, les particules sont éloignées les unes des autres, les chocs sont beaucoup moins probables et les interactions à distance très peu intenses.

Rq : Les particules microscopiques qui constituent la matière sont perpétuellement en mouvement, même lorsque le corps n'est pas macroscopiquement en mouvement. C'est le phénomène d'**agitation thermique**. Dans les solides, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Dans un fluide, les particules s'entrechoquent continuellement en suivant des trajectoires erratiques.

À l'échelle microscopique, une grandeur caractéristique des fluides permet de quantifier l'espace libre disponible pour chaque particule (et donc de mesurer la probabilité qu'elle subisse des chocs les unes avec les autres). Il s'agit du **libre parcours moyen**.

Def : le libre parcours moyen  $\ell$  est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs.

$\ell$  donne un ordre de grandeur de la dimension de l'échelle microscopique. Pour un liquide,  $\ell \sim 10^{-10} \text{ m}$  tandis que pour un gaz, à température et pression ambiante,  $\ell \sim 10^{-7} \text{ m}$ .

Rq : Ne pas confondre avec la distance moyenne entre deux particules, en général plus faible, surtout pour les gaz.

### 1.3 Échelle mésoscopique, notion de grandeur locale

L'échelle mésoscopique est intermédiaire entre les échelles macroscopique et microscopique. Pour décrire correctement les éventuelles inhomogénéités au sein d'un système macroscopique (inhomogénéités de pression, de température, de vitesse, ...), il convient de le diviser de manière imaginaire en cellules de taille très petites devant l'échelle macroscopique (elles peuvent être assimilées à des "points" du fluide) mais également très grande devant l'échelle microscopique (de manière à ce que chaque cellule contienne un très grand nombre de particule. L'existence d'une échelle mésoscopique dépend de la taille du système, c'est-à-dire de  $L$ . Si l'on appelle  $\delta$  la dimension caractéristique de l'échelle mésoscopique, celle-ci doit vérifier l'encadrement suivant :

$$\ell \ll \delta \ll L$$

Si la taille du système permet la définition de telles cellules, il est possible d'attribuer pour chacune d'entre elle des grandeurs physique représentant le comportement moyen des particules qu'elles contiennent (pression, température, vitesse moyenne, masse volumique, ...). Ces grandeurs physique sont appelées **grandeurs locales** car elles sont définies en tout point du système.

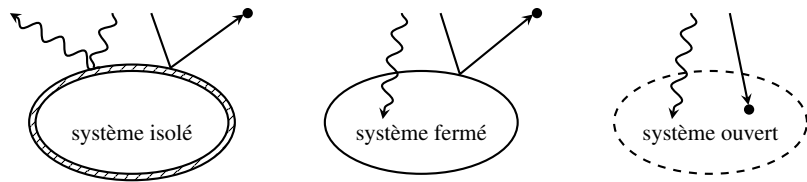
## 2 Système et état d'équilibre thermodynamique

### 2.1 Système thermodynamique

En thermodynamique on doit **toujours** préciser quel est le système d'étude. Le reste de l'univers est appelé *milieu extérieur*. Il peut y avoir des échanges de matière ou d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

#### Système isolé, fermé, ouvert

- Un système **isolé** n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.
- Un système **fermé** peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur, mais pas de matière.
- Un système **ouvert** peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.



### 2.2 État d'équilibre thermodynamique

Un système est en état d'équilibre thermodynamique si :

- son état est **stationnaire**, c'est-à-dire que les grandeurs qui le caractérisent sont indépendantes du temps ;
- il n'y a plus de transfert **d'énergie ou de matière** avec le milieu extérieur.

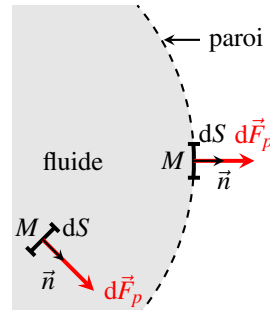
Toute grandeur qui caractérise les propriétés d'un système en équilibre thermodynamique s'appelle un **variable d'état**. On peut citer le volume, la pression, la température ou encore la quantité de matière.

### 2.3 Pression dans un fluide

Un fluide (liquide ou gaz) exerce une action mécanique sur les parois du récipient qui le contient. Cette action s'interprète à l'échelle microscopique par les chocs entre les constituants élémentaire du fluide et les parois. À l'équilibre thermodynamique on définit la pression locale  $P(M)$  en délimitant une portion mésoscopique de paroi, centrée sur le point  $M$ , d'aire infinitésimale  $dS$  (voir figure ci-contre). La force exercée par le fluide sur cette surface élémentaire, appelée *force pressante*, s'écrit :

$$d\vec{F}_p = P(M) dS \vec{n}$$

avec  $\vec{n}$  un vecteur unitaire orthogonale à la surface et orienté vers l'extérieur. Cette relation définit la pression du fluide en un point  $M$  de la paroi. Elle se généralise à n'importe quel point à l'intérieur du fluide,



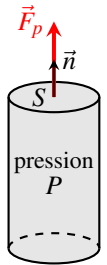
il suffit pour cela d'imaginer une surface orientée élémentaire virtuelle centrée sur un point quelconque et d'évaluer la force pressante que le fluide exercerait sur elle.

#### Pression uniforme et surface plane

On souhaite déterminer la force pressante résultante  $\vec{F}_p$  qui s'exerce sur une surface macroscopique  $S$ . Dans ce chapitre on s'en tient exclusivement au cas d'un fluide à l'équilibre thermodynamique, dans lequel la pression  $P$  est uniforme, et qui exerce une force pressante sur une surface plane. Dans ce cas la force a pour expression :

$$\vec{F}_p = PS\vec{n}$$

avec  $\vec{n}$  un vecteur unitaire orthogonal à la surface orienté vers l'extérieur.



L'unité SI de pression est le **Pascal** ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Il existe d'autres unités usuelles :

- le *bar* :  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  ;
- le *millimètre de mercure*, également appelé le *torr* :  $1 \text{ torr} = 133 \text{ Pa}$ .

### 2.4 Agitation thermique et température

Même si un corps en équilibre thermodynamique est au repos macroscopique, ses constituants élémentaires sont en mouvement perpétuel et aléatoire à l'échelle microscopique : c'est l'*agitation thermique*. La température d'un corps mesure, à un facteur près, l'énergie cinétique moyenne d'agitation thermique des particules qui le composent. Elle ne peut être que positive, et tend vers zéro dans la limite où il n'y a aucune agitation thermique, c'est-à-dire lorsque les constituants élémentaires sont parfaitement immobiles les uns par rapport aux autres.

L'unité SI de température est le **kelvin** (K), mais on utilise couramment le *degré Celsius* :

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

### 2.5 Grandeur intensive ou extensive

Imaginons deux systèmes ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) en équilibre thermodynamique et  $X$  une variable d'état quelconque. On note respectivement  $X_1$  et  $X_2$  leur valeur à l'équilibre pour les systèmes ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ). On définit également le système ( $S$ ) =  $\{(S_1) + (S_2)\}$ .

#### Variable d'état extensive ou intensive

- On dit que  $X$  est une variable d'état **extensive** si elle est définie pour le système ( $S$ ) et vaut :  $X = X_1 + X_2$  .
- On dit que  $X$  est une variable d'état **intensive** si elle n'est pas définie pour le système ( $S$ ) ou bien si elle est définie mais que  $X \neq X_1 + X_2$ .

## Grandeurs molaires et massiques

À toute grandeur extensive  $A$  on peut associer deux quantités intensives :

- la grandeur *molaire*  $A_m = \frac{A}{n}$ ;
- la grandeur *massique*  $a = \frac{A}{m}$ .

On utilise conventionnellement ces notations (majuscule  $A$  pour la grandeur extensive, minuscule  $a$  pour la grandeur massique et  $A_m$  pour la grandeur molaire).

Exemple : Volume  $V$  (en  $\text{m}^3$ ), volume massique  $v = \frac{V}{m}$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ), volume molaire  $V_m = \frac{V}{n}$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Il existe une exception : la masse est notée  $m$  et la masse molaire  $M$  (il n'y a évidemment pas de masse massique !).

## 2.6 Équation d'état

Toute relation mathématique entre différentes variables d'état est appelée *équation d'état*. Elle s'écrit généralement en fonction de la pression, du volume et de la température du système.

$$f(P, V, T) = 0$$

## 2.7 Modèle du gaz parfait

### 2.7.1 Hypothèses

#### Propriétés microscopiques d'un gaz parfait

Un gaz parfait est un modèle idéalisé de gaz dans lequel on effectue les hypothèses simplificatrices suivantes à l'échelle microscopique . Les constituants élémentaires du gaz :

- n'ont **aucune interaction à distance** ;
- ont une **taille négligeable** comparée à leur libre parcours moyen ;
- se déplacent dans des **directions aléatoires**.

### 2.7.2 Température cinétique

La température  $T$  définie à partir de l'énergie cinétique moyenne d'agitation thermique des molécules du gaz s'appelle *température cinétique*. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

avec  $m$  la masse des molécules, supposées toutes identiques,  $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i v_i^2}$  la *vitesse quadratique moyenne* et  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  la *constante de Boltzmann*.

### 2.7.3 Pression cinétique

On peut calculer la pression exercée par un gaz parfait sur une paroi en étudiant les chocs des particules sur cette paroi. Un modèle microscopique que nous ne détaillerons permet de montrer que :

$$P = \frac{1}{3}n^*mu^2$$

### 2.7.4 Équation d'état des gaz parfaits

On admet que les hypothèses formulées à l'échelle microscopique permettent d'établir **l'équation d'état des gaz parfaits** sous la forme suivante :

$$PV = nRT$$

avec  $P$  la pression en **Pa**,  $V$  le volume en **m<sup>3</sup>**,  $n$  la quantité de matière en **mol**,  $T$  la température en **kelvin** et  $R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  la *constante des gaz parfaits*.

## 2.8 Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable

Ce modèle décrit de façon très simplifiée le comportement des liquides et des solides.

#### Équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable

Le volume d'une quantité donnée est constant. **Il ne varie ni avec la température, ni avec la pression**. L'équation d'état d'un tel corps s'écrit sous la forme :

$$V = nV_m$$

avec  $V_m$  le volume molaire du corps, indépendant de  $P$  et  $T$ .

## 2.9 Diagramme d'état

Un diagramme d'état illustre de manière graphique la manière dont les variables d'état dépendent les unes des autres. Il en existe de toutes sortes : diagramme de Watt ( $P, V$ ), diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ), diagramme d'Amagat ( $PV, P$ ), diagramme de phase ( $P, T$ ), diagramme enthalpique, diagramme entropique, etc.

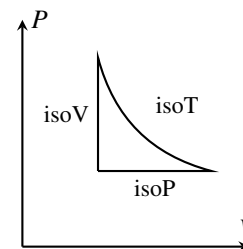
**Sur un diagramme d'état, chaque point représente un état d'équilibre thermodynamique.**

Une courbe qui réunit différents états de même **volume** est appelée *isochore*.

Une courbe qui réunit différents états de même **pression** est appelée *isobare*.

Une courbe qui réunit différents états de même **température** est appelée *isotherme*.

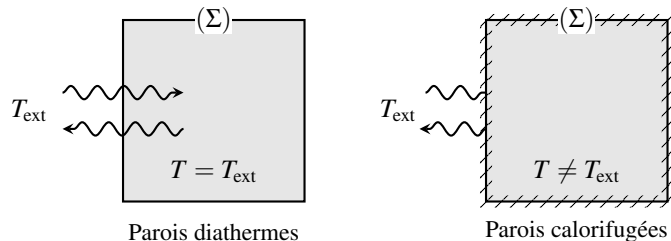
On illustre ces courbes avec la figure ci-dessus, qui représente le diagramme de Watt d'un gaz parfait.



### 3 Équilibre thermodynamique d'un gaz parfait

#### 3.1 Équilibre thermique

On considère un système séparé du milieu extérieur par une interface ( $\Sigma$ ). Si la température extérieure  $T_{\text{ext}}$  est différente de la température interne du système  $T$ , il peut apparaître un transfert d'énergie à travers ( $\Sigma$ ) qu'on appelle *transfert thermique*. On parle d'*équilibre thermique* lorsque tous les transferts thermiques susceptibles de se produire sont terminés.



##### Parois diathermes ou calorifugées

- ( $\Sigma$ ) est dite **diatherme** si elle est perméable aux transferts thermiques. Dans ce cas l'équilibre thermique se traduit par une égalité des températures de part et d'autre de l'interface :  $T = T_{\text{ext}}$ .
- ( $\Sigma$ ) est dite **calorifugée** (ou **athermane**) si elle interdit les transferts thermiques. Dans le cas le système peut se trouver en équilibre thermique interne à une température différente de celle du milieu extérieur :  $T \neq T_{\text{ext}}$  a priori.

#### 3.2 Équilibre mécanique

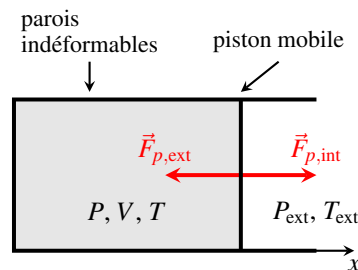
On considère un gaz séparé du milieu du milieu extérieur par une interface qui possède au moins **une pièce mobile** (généralement un piston qui peut se translater rectilignement). On dit que le système est en équilibre mécanique lorsque le piston est immobile, c'est-à-dire lorsque la résultante des forces qui s'exercent sur lui est nulle :

$$\sum \vec{F}_{\text{ext} \rightarrow \text{piston}} = \vec{0}$$

##### 3.2.1 Équilibre horizontal

On considère une enceinte fermée par un piston mobile de section  $S$  pouvant se translater horizontalement. Le piston est en équilibre mécanique si les deux forces de pression qu'exercent de part et d'autre se compensent. Il y a alors égalité des pressions :  $P = P_{\text{ext}}$ .

**Remarque :** Si le piston n'est pas mobile (il peut par exemple être bloqué par des cales), le gaz dans l'enceinte peut être en équilibre mécanique interne à une pression différente de  $P_{\text{ext}}$ .

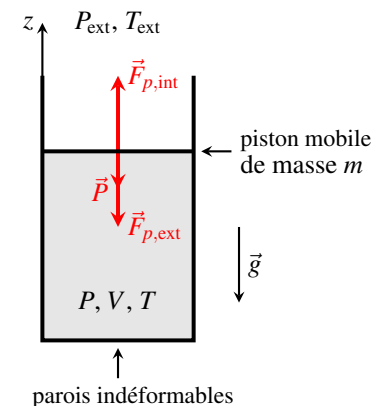


##### 3.2.2 Équilibre vertical

On considère désormais que le piston de section  $S$  possède une masse  $m$  et peut se translater verticalement. Pour que le piston soit en équilibre il faut que la force pressante exercée par le gaz interne compense non seulement celle de l'atmosphère mais également **le poids du piston**. On s'attend donc à ce que la pression interne soit supérieure à la pression extérieure. On montre alors que :

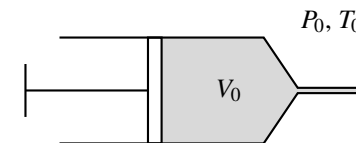
$$P = P_{\text{ext}} + \frac{mg}{S}$$

Dans cette configuration le poids du piston est responsable d'une surpression  $\frac{mg}{S}$ , qui s'ajoute à la pression extérieure.



#### 3.3 Application 1 : système fermé

De l'air assimilé à un gaz parfait est introduit à la pression  $P_0 = 1,0 \text{ bar}$  et à la température  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  dans une seringue munie d'un piston étanche sans masse de section  $S = 2,0 \text{ cm}^2$ . On note  $V_0 = 20 \text{ cm}^3$  le volume initial de l'air dans la seringue. On note  $E_0$  l'état d'équilibre initial de l'air. L'air extérieur est à la pression  $P_0$  et la température  $T_0$ . Les parois de la seringue sont diathermes. La constante des gaz parfaits vaut  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



- Calculer la quantité de matière en air  $n_0$  dans la seringue dans l'état  $E_0$ .
- On bouche l'extrémité de la seringue pour empêcher l'air de s'échapper. On déplace ensuite lentement le piston, la température de l'air intérieur restant constante, jusqu'à ce que le volume soit égal à  $V_1 = V_0/2$  (état  $E_1$ ). Calculer la pression  $P_1$  de l'air interne puis la force  $F$  qu'il faut exercer sur le piston pour le maintenir dans cette position.

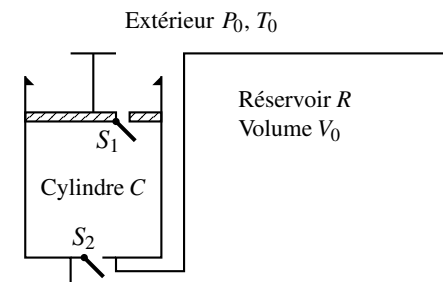
#### 3.4 Application 2 : système ouvert

Une pompe à air est destinée à gonfler un réservoir  $R$  de volume fixe  $V_0 = 20 \text{ L}$  avec de l'air provenant de l'extérieur.

Un cylindre  $C$  est muni d'un piston mobile dont la course délimite un volume maximal  $V_1 = 2,0 \text{ L}$  et un volume minimal nul. Des clapets anti-retour  $S_1$  et  $S_2$  imposent la circulation de l'air dans le sens : extérieur  $\rightarrow C \rightarrow R$ .

L'air extérieur est à la pression  $P_0$  et à la température  $T_0$  fixes. Le déplacement du piston est suffisamment lent pour que la température de l'air soit supposée partout et à tout instant égale à  $T_0$ . Le réservoir est initialement à la pression  $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ .

Calculer la pression dans le réservoir après le premier aller-retour du piston, puis après un nombre  $N$  quelconque d'aller-retours.



## 4 Énergie interne

### 4.1 Énergie interne

Def : L'énergie interne d'un système est définie comme la somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle associée aux forces d'interactions entre les particules du système :

$$U = e_{c,micro} + e_{p,int}$$

L'énergie interne mesure la quantité d'énergie que possède un système à l'échelle microscopique. Si ce système est en mouvement macroscopique et soumis à diverses forces extérieures conservatives (le poids par exemple), on peut lui ajouter une énergie cinétique macroscopique  $E_c$  et une énergie potentielle  $E_p$ , de sorte que l'énergie totale du système vaut :  $E = E_c + E_p + U$ .

L'énergie interne d'un système est une grandeur extensive qui s'exprime en joules (J). Elle dépend de ses variables d'état et particulièrement de la température et du volume. On dit que  $U$  est une fonction d'état, qui dépend de deux variables :  $U(T, V)$ .

### 4.2 Capacité thermique à volume constant

Def : La capacité thermique à volume constant est définie par :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

La capacité thermique à volume constant est une grandeur extensive qui s'exprime en  $J \cdot K^{-1}$ . Elle mesure la quantité d'énergie qu'il faut apporter à un système de volume fixé, pour augmenter sa température d'un kelvin. On peut également l'entendre comme la quantité d'énergie libérée par ce système lorsque sa température diminue d'un kelvin.

### 4.3 Gaz parfait : 1<sup>o</sup> loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température :  $U = U(T)$ .

#### 4.3.1 GP monoatomique

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR$$

#### 4.3.2 GP diatomique

$$U = \frac{5}{2}nRT$$

$$C_V = \frac{5}{2}nR$$

#### 4.3.3 Cas général

Lorsqu'un gaz parfait change de température, son énergie interne varie de :  $\Delta U = C_V \Delta T$

### 4.4 Phase condensée indilatable et incompressible

Le volume d'une phase condensée indilatable et incompressible est constant. Ainsi, la seule variable d'état susceptible de faire varier l'énergie interne est la température. Par conséquent, l'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépend que de la température :  $U = U(T)$ . En général, on observe que les capacités thermiques à volume constant des phases condensées dépendent faiblement de la température. On fera l'hypothèse que celles-ci sont indépendantes de  $T$ , ce qui amène,

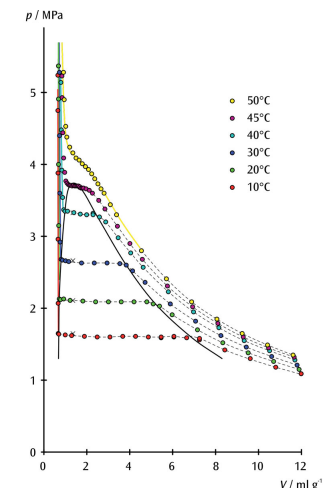
comme pour les gaz parfaits, à la relation :  $\Delta U = C_V \Delta T$

## 5 Modélisation des gaz et des phases condensées

### 5.1 Compressibilité d'un liquide et d'un gaz

L'étude des isothermes d'un corps pur en équilibre (appelées **isothermes d'Andrews**) sur un diagramme de Clapeyron ( $P$  en fonction du volume massique  $v$ ) permet de mettre en évidence de manière qualitative la différence de compressibilité entre les liquides et les gaz.

- La zone où les isothermes sont quasiment verticales ( $v$  faible) correspond à l'état liquide. Dans cet état, même une forte augmentation de la pression ne fait quasiment pas varier le volume. **Un liquide est très peu compressible.**
- À l'inverse, la zone où les isothermes ont des allures d'hyperbole ( $v$  élevé) correspond à l'état gazeux. Alors, une petite variation de pression fait sensiblement varier le volume. **Un gaz est beaucoup plus compressible qu'un liquide.**



Remarque: On pourra retenir que dans les conditions usuelles de température et de pression, les gaz sont environ cent mille fois plus compressibles que les liquides.

## 5.2 Gaz réel et gaz parfait : loi de Boyle-Mariotte (1662)

On s'intéresse dans cette partie au comportement d'une mole de différents gaz réels, dont on représente le réseau d'isothermes sur un diagramme d'Amagat dans le domaine des basses pressions.

L'observation expérimentale montre que tous les gaz se comportent de la même manière lorsqu'ils sont infiniment dilués :

$$\lim_{P \rightarrow 0} PV = B(T)$$

Avec  $B$  une grandeur indépendante de la nature du gaz et qui ne dépend **que de la température**. Pour une pression non nulle, on remarque que le produit  $PV$  varie de manière linéaire avec  $P$ . Cependant, tant que la pression reste faible (jusqu'à plusieurs bars), cet effet reste faible. On doit néanmoins rajouter un terme correctif dans l'expression de  $PV$  :

$$PV = B + AP$$

avec  $A$  une grandeur qui dépend de la nature du gaz et de la température. Aux faibles pressions,  $AP \ll B$  quelle que soit la température.

Ce comportement commun des gaz aux faibles pressions est à l'origine de l'émergence du modèle du gaz parfait, qu'on peut définir en première approche de la manière suivante :

Un gaz parfait obéit rigoureusement à la loi de Boyle-Mariotte à toute pression : **pour une quantité de matière donnée, le produit  $PV$  ne dépend que de la température.**

## 5.3 Équation d'état d'un gaz réel

Le modèle du gaz parfait présente l'avantage d'être décrit simplement de manière mathématique et permet d'obtenir une équation d'état valable à toute pression et température. Cependant, l'étude microscopique d'un gaz réel est extrêmement complexe car il faut tenir compte des interactions à distance entre les molécules et de leur dépendance avec  $P$  et  $T$ . Une description microscopique complète est inenvisageable, c'est pourquoi on décrit les gaz réels avec des équations empiriques (c'est-à-dire déduites de l'expérience) ou semi-empiriques (les équations sont empiriques mais les coefficients qui interviennent sont exprimés à l'aide d'une étude microscopique). C'est le cas de l'équation de Van der Waals :

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

- Le terme  $nb$  est appelé **covolume**. À très faible distance, les particules se repoussent les unes les autres. Le volume disponible pour les particules est donc légèrement inférieur au volume total  $V$ .
- Le terme  $n^2 \frac{a}{V^2}$  est appelé **pression interne**. À longue distance, les interactions entre les particules sont attractives (ces interactions sont dites de Van der Waals). Cet effet implique que la pression réelle est légèrement inférieure à la pression d'un gaz parfait, à la même température.

Rq : L'équation d'état d'un gaz réel est une approximation du comportement du gaz qui n'est généralement valable que dans un certain domaine de température et de pression. Généralement, plus la complexité de l'équation augmente et plus le domaine d'application est étendu.

