Les gaz réels

Introduction

Le modèle du gaz idéal (parfait) s'applique aux gaz raréfiés pour lesquels la distance entre les molécules est très grande et donc, aucune interaction entre les molécules n'est considérée. On dit alors que les molécules, dans ce cas, se déplacent indépendamment des unes des autres et que les forces d'attraction à l'intérieur du système thermodynamique sont négligeables. Le résultat est que l'énergie interne d'un gaz parfait est donnée seulement par l'énergie cinétique des molécules et que la contribution de l'énergie potentielle est négligeable.

La définition d'un gaz parfait :

- 1- L'interaction entre les molécules se limite à des chocs élastiques. Il n'existe pas des forces d'attraction et/ou de répulsion entre les molécules.
- 2- Les molécules n'occupent pas d'espace (volume nul)
- 3- Les molécules se déplacent aléatoirement.

Les deux premières suppositions d'un gaz parfait sont fausses pour tous les gaz puisqu'à des températures suffisamment basses, tous les gaz se condensent et se transforment en liquide (les liquides et les solides ont des volumes non nuls). Dans la réalité, les molécules interagissent entre elles et l'énergie potentielle associée à ces interactions devient de plus en plus importante lorsque les molécules sont proches les unes des autres. Le modèle de gaz parfait ne permet pas d'expliquer complètement le comportement de tous les gaz, indépendamment de son état thermodynamique à cause de ces énergies d'attraction et de répulsion.

Les objectifs sont :

- 1. De définir les types d'interactions entre les molécules.
- 2. D'étudier l'écart des gaz réels face aux gaz parfaits (point critique, équation d'état de viriel et de Van der Waals, facteur de compressibilité).
- 3. Utilisation des diagrammes thermodynamiques (enthalpique, entropique).

1- Les interactions entre les molécules

Les écarts des comportements entre les gaz réels et les gaz parfait sont causés principalement par les interactions entre les molécules du gaz, ces dernières étant supposées absentes dans les cas des gaz parfaits. Il existe deux contributions à **l'énergie potentielle d'interaction** entre les molécules. La première contribution est la **force d'attraction** entre les molécules (forces de Van der Waals) qui est dû à la répartition des charges électriques dans les molécules. La deuxième force est la **force de répulsion** (force de Pauli) qui est une conséquence de l'interaction électrostatique des noyaux. Ces forces dites intermoléculaires sont de faibles énergies et n'influencent pas la nature des espèces moléculaires, mais plutôt le mode d'assemblage entre les molécules. Ces forces peuvent être caractérisées par leur énergie potentielle qui dépend de la distance entre les molécules.

L'interaction entre les molécules (forces d'attraction et de répulsion) crée une énergie potentielle qui contribue à l'énergie interne du gaz (énergie potentielle + énergie cinétique). Par exemple, l'attraction est associée à une énergie potentielle négative ce qui provoque une diminution de l'énergie interne du gaz, tandis que dans le cas de la répulsion, l'énergie potentielle est positive ce qui induit une augmentation de l'énergie interne du gaz.

La Figure 1 illustre de façon générale la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance entre les molécules. À de grandes distances, l'énergie potentielle tend vers 0 (gaz parfait) et elle devient négative au fur et à mesure que la distance entre les molécules diminue. Ainsi, pour des distances entre les molécules de l'ordre de quelques diamètres, les molécules subissent les forces d'attractions, cette attraction étant en autre responsable de la condensation du gaz en liquide à de basses températures. En effet, à d'assez basses températures, l'énergie cinétique des molécules ne permet pas à cette dernière d'échapper aux forces d'attraction et les molécules s'unissent. La deuxième contribution est une force répulsive pour des distances petites par rapport au centre de masse des molécules. Le centre de masse est un point imaginaire situé à la position moyenne de la masse du corps. Cette force répulsive permet de définir le volume fini des liquides et des solides.



Figure 1 : Énergie potentielle moléculaire en fonction de la distance entre les molécules. À la distance d, l'énergie potentielle est minimum. À des grandes distances l'énergie potentielle tend vers 0.

2- Écarts aux gaz parfaits

Les interactions moléculaires affectent les propriétés macroscopiques du gaz, en particulier l'équation d'état. Par exemple, les isothermes d'un gaz réel sur un graphique de pression en fonction du volume ont des formes différentes comparativement à celles d'un gaz parfait, et ce, surtout pour des hautes pressions et des basses températures. La Figure 2 montre quelques isothermes dans des graphs pV : en (a) celles du CO₂ obtenues expérimentalement et en (b) celles d'un gaz parfait (pV=nRT). On voit bien que les courbes se ressemblent quand la pression est basse et que la température est élevée. Or, des différences sont constatées lorsque les températures sont inférieures à 50°C et les pressions sont supérieures à 1 atm.





Source : <u>http://www.chm.ulaval.ca/gecha/chm1905/1_equations_etat/</u>

Suivons plus particulièrement le processus isotherme subit par 1 mole de CO₂ (dioxyde de carbone). Soit l'isotherme 13°C de la Figure 2a. Au point A, la mole de CO₂ contenue dans un cylindre à piston est à l'état gazeux occupant un volume de 0.6 L et ayant une pression de 30 atm. La diminution du volume à température constante du point A au point C provoque une augmentation de la pression. À partir de C, la diminution du volume n'entraine plus aucune augmentation de la pression. La phase liquide est apparue dans le système et coexiste avec la phase gazeuse (la première goutte de CO₂ liquide s'est formée en C). La proportion de liquide augmente avec la diminution de volume jusqu'à la disparition complète de la phase gazeuse au point E. La réduction du volume du point E au point F requiert une forte augmentation de la pression, le liquide étant pratiquement incompressible. Du point A au point C, les forces d'interactions entre les particules sont petites (énergie potentielle nulle) et le CO₂ se comporte comme un gaz guasi-parfait. Entre C et E, les forces d'attractions sont dominantes. De E à F, les forces de répulsions rendent difficile la diminution du volume.

La température critique

Si l'on voyait à l'intérieur du cylindre, au point D, on verrait une phase liquide séparée de la phase gazeuse par une interface bien définie. La pression à laquelle la condensation débute dépend de la température à laquelle se réalise la compression. En effet, à des températures élevées, la condensation débute à des pressions plus élevées tandis qu'à des températures plus basses, la pression pour laquelle les deux phases coexistent est moins élevée. À une température spéciale, 30.4°C dans le cas du CO₂, la phase gazeuse se transforme en liquide de manière continue et on n'observe jamais de surface définie entre les deux phases. À cette température, appelée **la température critique**, et à des températures supérieures de cette dernière, le système est formé d'une seule phase peu importe la pression et il est impossible de condenser un gaz à des températures supérieures à la température critique.

Le Tableau 1 montre la température critique de certains gaz. Par exemple, l'azote ne peut être liquéfié par compression à moins que sa température soit inférieure à -147°C (126 K).

	T _c (°C)
Gaz nobles	
Hélium, He	-268
Néon, Ne	-229
Argon, Ar	-123
Krypton, Kr	-64
Xénon, Xe	-17
Halogènes	
Chlore, Cl ₂	144
Brome, Br ₂	311
Molécules inorganiques	
Ammoniac, NH ₃	132
Dioxyde de carbone, CO ₂	31
Hydrogène, H ₂	-240
Azote, N ₂	-147
Oxygène, O ₂	-118
Eau, H ₂ O	374

Tableau 1 : la température critique de quelques gaz

La température critique est parfois utilisée pour distinguer entre «gaz» et «vapeur». La vapeur est la phase gazeuse d'une substance à des températures inférieures à la température critique. La vapeur peut se transformer en liquide par compression sans changement de température. Alors qu'un gaz est la phase gazeuse d'une substance dont la température est supérieure à la température critique. Par exemple, dans notre environnement, l'oxygène est un gaz et la vapeur d'eau est la phase gazeuse de l'eau.

Le facteur de compressibilité Z

Le facteur de compressibilité est une grandeur sans dimension utilisée pour décrire un gaz réel et sa déviation comportementale par rapport au comportement d'un gaz parfait. Il est le rapport entre le volume molaire d'un gaz et le volume molaire d'un gaz parfait aux mêmes conditions de pression et de température. Soit v_m le volume molaire d'un gaz réel et $v_{m,GP}$ le volume molaire d'un gaz parfait. Le facteur de compression est

$$Z = \frac{v_m}{v_{m.GP}}$$

Le volume molaire d'un gaz parfait étant :

$$v_{m.GP} = \frac{RT}{p}$$

Nous pouvons exprimer le facteur de compressibilité par :

$$Z = \frac{v_m p}{RT}$$

Pour un gaz parfait Z = 1. La différence Z-1 représente la déviation du comportement du gaz en étude par rapport au comportement idéal.

La Figure 3 montre la variation de Z avec la pression pour plusieurs gaz (couleurs). À des basses pressions, quelques gaz comme le méthane et le dioxyde de carbone ont des valeurs Z < 1. C'est-à-dire, leur volume molaire est inférieur à celui d'un gaz parfait ce qui suggère que leurs molécules (à la même pression et température) sont plus rapprochées que celles d'un gaz parfait. Nous pouvons conclure que pour ces gaz les forces d'attractions sont dominantes. Les forces de répulsions sont dominantes pour tous les gaz à des pressions élevées : Z > 1. Cette valeur nous dit que le volume molaire est supérieur à celui attendu pour un gaz parfait à la même pression et température, c'est-à-dire, les molécules sont plus éloignées. Dans le cas de l'hydrogène les forces d'attractions sont dominantes à toutes pressions.



Figure 3 : Facteur de compressibilité *Z* en fonction de la pression pour plusieurs gaz à 273K. Source : <u>http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411/lectures/lec_e.html</u>

L'équation du viriel

Nous pouvons utiliser la valeur de Z pour construire une équation d'état empirique basée sur l'observation. Pour ce faire, nous supposons que, pour les gaz réels, la relation Z = 1 est la première approximation du comportement du gaz. L'équation du viriel est une équation d'état pour les gaz réels qui permet d'exprimer l'écart à l'idéalité d'un gaz réel au gaz parfait. Elle est composée d'un développement en série de puissance du volume molaire :

$$Z = A + \frac{B}{v_m} + \frac{C}{v_m^2} + L$$

Les coefficients A, B, C, s'appellent les coefficients du viriel, en générale, A = 1 et

$$1 \gg \frac{B(T)}{v_m} \gg \frac{C(T)}{v_m^2} \gg L$$

L'observation expérimentale montre que dans le cas de l'hydrogène (H₂), *B* doit être positif (Z > 1), tandis qu'il est négatif pour le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂) (Z < 1). Cependant, à des pressions élevées, volumes molaires petits : Z > 1 pour tous les gaz. Les coefficients dépendent de la nature du gaz et de la température. Ainsi, il peut exister une température particulière pour laquelle B = 0. Dans ce cas, les coefficients sont négligeables et :

$$pv_m \cong RT$$

Cette température est appelée la température de Boyle.

Pour convertir l'équation du viriel en équation d'état, on introduit le coefficient de compressibilité :

$$\frac{v_m p}{RT} = 1 + \frac{B}{v_m} + \frac{C}{v_m^2} + L$$

En remplaçant le volume molaire par V/n on obtient l'équation d'état viriel :

$$\frac{Vp}{nRT} = 1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + L$$
$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + L \right)$$

Lorsque le volume moléculaire est très élevé, les trois derniers termes de la parenthèse sont petits et l'équation d'état d'écrit par :

$$p = \frac{nRT}{V}$$

L'équation de Van der Waals

L'équation d'état de Van der Waals s'applique aux fluides et considère, dans une certaine mesure, les forces d'interactions entre les particules du fluides. Les forces répulsives entre deux molécules déterminent une distance minimale d'approche entre deux molécules. Ainsi, contrairement à ce qui est prévu par le modèle d'un gaz parfait, le volume disponible au déplacement des molécules est inférieur au volume V du système (Figure 4).



Figure 4 : Covolume - le volume d'exclusion d'un gaz de van de Waals est paramétré par le coefficient *b*. Source : Principles of chemistry, P. Anders and A. Sonnessa.

La réduction du volume disponible au déplacement des particules est proportionnelle au nombre de particules et au volume d'exclusion qu'on note *b*. On peut alors modéliser l'effet des forces répulsives en changeant dans l'équation d'état d'un gaz parfait le volume *V* par le volume *V-nb*, où *b* est la constante de proportionnalité entre la réduction du volume et le nombre de molécules (ou moles) présent dans le volume. On obtient alors :

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

Cette équation, qui n'est pas celle de Van der Waals, décrit le comportement d'un gaz lorsque les forces répulsives ne sont pas négligeables.

L'effet des forces d'attractions entre les molécules est de réduire la pression exercée par les gaz. On peut modéliser leur effet en supposant que l'attraction entre les molécules est proportionnelle à leur concentration n/V. Parce que les forces d'attractions ralentissent les molécules, celles-ci frappent les parois moins souvent et avec un impact moins fort. On peut alors s'attendre à ce que la diminution de la pression soit proportionnelle au carré de la concentration de moles. Un facteur n/V représente la réduction de la fréquence des collisions et un autre facteur n/V représente la réduction de la collision. Si *a* est la constante de proportionnalité, la réduction de pression est égale à $a(n/V)^2$ et l'équation d'état devient :

 $p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^{2}$ Équation de van der Waals $\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^{2}\right)(V - nb) = nRT$ Équation de van der Waals

La constante de proportionnalité *a* est nommée la pression de cohésion :on s'attend à ce qu'elle soit plus élevée dans le cas où les molécules du gaz s'attirent fortement. La constante de proportionnalité *b* est nommée le covolume et elle est proportionnelle à la taille des molécules. Le Tableau 2 montre quelques valeurs de *a* et *b* pour plusieurs gaz.

Tableau 2 Valeurs de la pression de cohésion, *a*, et du covolume, *b*, pour quelques gaz. Les données expérimentales sont sujettes à d'importantes variations. Source : Dunod physique MPSI PCSI PTSI.

Gaz	<i>a</i> en (kPa·dm⁵)/mol²	<i>b</i> en dm³/mol
Hélium (He)	3,45	0,0237
Néon (Ne)	21,3	0,0171
Argon (Ar)	136,3	0,0322
Dihydrogène (H ₂)	24,7	0,0266
Diazote (N ₂)	140,8	0,0391
Dioxygène (O ₂)	137,8	0,0318
Air (80 % N ₂ , 20 % O ₂)	135,8	0,0364
Dioxyde de carbone (CO ₂)	363,7	0,0427
Eau (H ₂ O)	557,29	0,031
Di-chlore (Cl ₂)	657,4	0,0562
Ammoniac (NH ₃)	422,4	0,0371
Méthane (CH ₄)	225	0,0428

La Figure 5 montre les isothermes théoriques d'un gaz de Van der Waals. Comparons ces isothermes avec ceux obtenus expérimentalement du CO_2 (Figure 2a remise en 5b). On remarque beaucoup de similitudes, cependant, il faut remarquer les différentes ondulations des isothermes de Van der Waals à des températures inférieures à la température critique comparativement à celles expérimentales du CO_2 . La région de la courbe où la pression augmente avec l'augmentation du volume correspond à des états instables du gaz. Les états homogènes qui se situent entre la ligne continue et la ligne en tirets sont des états possibles, mais métastables. On reviendra sur les états d'équilibre dans un autre chapitre.



Figure 5 : (a) Isothermes de van der Waals. La ligne noire continue délimite la région où les états homogènes sont métastables. La ligne en tirets délimite la région où les états homogènes sont instables. Ces deux lignes (en tirets et continue) se touchent au point critique. (b) Même que pour la Figure 2a. Source Wikipédia

À des hautes températures et basses pressions, l'équation de Van der Waals doit tendre vers l'équation des gaz parfait. Effectivement lorsque la température est élevée, le terme suivant est :

$$nRT/(V-nb) \gg a(n/V)^2$$

Donc,

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)}$$

Or si le volume est grand (petites pressions) V >>nb et V-nb = V, et on retrouve l'équation d'état d'un gaz parfait.

$$p = \frac{nRT}{V}$$

Les coordonnées du point critique

Les coordonnées du point d'inflexion de la courbe verte de la Figure 5a correspondent aux **coordonnées du point critique :** p_c , V_c et T_c . On note que quelque soient les conditions expérimentales, si $T > T_c$, il est impossible de liquéfier le gaz, par contre à des $T < T_c$, on observe la liquéfaction. Pour obtenir les coordonnées du point critique, il faut que la première et la deuxième dérivées de la fonction p = f(V) soient égales à 0. Par exemple, pour l'équation de Van der

Waals et pour 1 mole, les coordonnées du point critique sont dépendantes des constantes de proportionnalité *a* et *b* :

$$\frac{\partial p}{\partial v_m}\Big|_{(T_c, p_c, v_{m,c})} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v_m^2}\Big|_{(T_c, p_c, v_{m,c})} = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial v_m}\Big|_{(T_c, p_c, v_{c,m})} = \frac{RT_c}{\left(v_{c,m} - b\right)^2} - \frac{2a}{v_{c,m}^3} = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial v_m}\Big|_{(T_c, p_c, v_{m,c})} = \frac{-2RT_c}{\left(v_{c,m} - b\right)^3} - \frac{6a}{v_{c,m}^4} = 0$$

$$RT_c = \frac{8a}{27b} \Rightarrow Z_c = \frac{p_c v_{c,m}}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

$$p_c - \frac{RT_c}{\left(v_{c,m} - b\right)} + \frac{a}{v_{c,m}^2} = 0$$

Sur le graphique de la Figure 6a, la courbe de liquéfaction délimitant la région des phases gazeuse et liquide se termine abruptement à la température critique. Cette abrupte coupure doit se retrouver dans les propriétés qui caractérisent les deux phases. Par exemple, si on examine la densité des deux phases à pression constante, on se rend compte que la densité du liquide et celle du gaz se rapproche l'une de l'autre lorsque la température du système se rapproche de T_c . À la température critique, les deux densités sont égales (Figure 6b), les propriétés physiques des deux phases se confondent de sorte que l'observateur extérieur n'arrive plus à différencier une phase de l'autre.



Source : http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_physique/Chapitres/chap_3.htm

Imaginons un observateur situé au point A sur le plan pressiontempérature au voisinage du point critique d'un gaz (Figure 6a). L'observateur se déplace vers B, il traverse la courbe de liquéfaction pour se trouver en phase liquide en B. Durant son parcours, il a donc observé une variation importante des propriétés physique du milieu (gaz à liquide). Il se déplace maintenant de B à C, la température a augmentée, mais la pression est demeurée constante. Ensuite, il se déplace jusqu'à D, la pression a diminuée, mais la température de C à D est demeurée constante. Il revient ensuite au point A. Depuis son séjour en B, alors qu'il était en phase liquide, l'observateur n'a observé aucun changement de phase alors qu'il se retrouve bien de retour en phase gazeuse (A). En effet, en s'approchant de la température critique les propriétés du liquide et de gaz convergent vers des valeurs identiques et les deux phases se confondent.

Équation d'état réduite

L'équation de Van der Waals change pour chaque gaz (à cause de *a* et *b*). Il existe une forme réduite valide pour n'importe quelle substance gazeuse. En remplaçant les constantes *a* et *b* par les valeurs obtenues en fonction des conditions critiques, l'équation de Van der Waals devient :

$$\left(p + \frac{a}{v_m^2}\right)\left(v_m - b\right) = RT \Longrightarrow \left(p + \frac{27p_c v_{c,m}^2}{9v_m^2}\right)\left(v_m - \frac{v_{c,m}}{3}\right) = RT$$

Divisons chaque membre de cette équation par p_c et $v_{c,m}$ (en fait la première parenthèse par p_c et la seconde par $v_{c,m}$), il advient que :

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{27v_{c,m}^2}{9v_m^2}\right) \left(\frac{v_m}{v_{c,m}} - \frac{1}{3}\right) = \frac{RT}{p_c v_{c,m}}$$
$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3v_{c,m}^2}{v_m^2}\right) \left(\frac{3v_m}{v_{c,m}} - 1\right) = \frac{3RT}{p_c v_{c,m}}$$

En utilisant la relation $p_c v_{c,m} = (3/8)RT_c$, on obtient :

$$\left(\frac{p}{p_{c}} + \frac{3v_{c,m}^{2}}{v_{m}^{2}}\right)\left(\frac{3v_{m}}{v_{c,m}} - 1\right) = 8\frac{T}{T_{c}}$$

Posons $p_r = p/p_c$, $v_r = v_m/v_{c,m}$ et $T_r = T/T_c$; p_r , v_r et T_r sont appelées les variables réduites. L'équation précédente devient :

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)\left(3v_r - 1\right) = 8T_r$$

L'équation réduite est la même pour tous les gaz, Deux fluides sont dits dans des **états correspondants** si leurs variables réduites sont les mêmes. En 1881, Van der Waals avait remarqué que cette relation constituait une relation convenable peu importe le gaz dans des conditions modérées de pression. Suivant cette suggestion, le produit ($p_c V_c/nRT_c$) devrait être le même pour tous les gaz.

3. Les diagrammes thermodynamiques

Les ingénieurs chimistes et géochimistes qui travaillent souvent avec des gaz sous pression ont préparé des graphiques qui montrent la variation du facteur de compressibilité Z en fonction de la pression et de la température. Ils ont montré que même pour des hautes pressions, Z est une fonction des variables réduites. La Figure 7 illustre ce graphique et les valeurs réelles obtenues par plusieurs gaz se trouvent à moins de 1% des valeurs données par les courbes.

Ainsi à basses pressions, les gaz se comportent comme des gaz parfaits et ils obéissent à l'équation d'état pV = nRT. Les fonctions thermodynamique U, H, C_v et C_p sont faciles à établir, car elles dépendent seulement de la température. À des hautes pressions, le comportement des gaz s'éloigne de celui des gaz parfaits. L'équation d'état comporte donc le facteur de compressibilité :

pV = ZnRT

En connaissant les coordonnées des variables réduites, il est possible de trouver le facteur de compressibilité avec ce diagramme pour ensuite calculer l'équation d'état. Les variations des fonctions thermodynamique des gaz réels (enthalpie, énergie interne et entropie) doivent également être développés en fonction de leur écart aux gaz parfaits.



Figure 7 : Facteur de compressibilité *Z* en fonction des variables réduites de pression et de température.

Source: "A Generalized Thermodynamic Correlation based on Three-Parameter Corresponding States", B.I.Lee & M.G.Kesler, AIChE Journal, Volume 21, Issue 3, 1975, pp. 510-527.

La variation d'enthalpie des gaz réels

Soit H(T,p), la différentielle de cette fonction est :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

Par définition de la capacité calorifique à pression constante, on peut écrire :

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

On peut aussi choisir comme variables indépendantes l'entropie S et la pression :

$$dH = TdS + vdp$$

D'autre part, on peut exprimer dS en fonction de la température et de la pression :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

Une des relations de Maxwell (relative à G) nous donne :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}$$
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p} dp$$

Selon le deuxième principe de la thermodynamique :

$$TdS = \delta Q_{rev} = C_p dT + V dp,$$
$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

En additionnant les équations ci-dessus, on obtient :

$$\begin{split} dH &= TdS + Vdp \\ dH &= T\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp\right) + Vdp \\ dH &= C_p dT + \left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) dp \end{split}$$

Soit H* l'enthalpie d'un gaz parfait, on sait que celle-ci est donnée par :

Les gaz réels

$$dH^* = C_p dT$$

En comparant les deux dernières équations, on constate que l'écart entre le comportement d'un gaz parfait et celui d'un gaz réel est :

$$dH^* - dH = -\left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)dp$$

En utilisant l'équation d'état d'un gaz réel, on détermine :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \left(\frac{nZRT}{p}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{nZR}{p} + \frac{nRT}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$$

Et donc que :

$$dH^* - dH = -\left(\frac{nRT}{p} - T\left(\frac{nZR}{p} + \frac{nRT}{p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p\right)\right)dp$$
$$dH^* - dH = \frac{nRT^2}{p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p dp$$

On définit **le facteur d'écart enthalpique molaire** (Z_h) en fonction de la température critique et des coordonnées réduites :

$$Z_{h} = \frac{\left(H_{m}^{*} - H_{m}\right)_{T}}{RT_{c}} = T_{r}^{2} \int_{p_{c}p_{0}}^{p_{c}p_{r}} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_{r}}\right)_{p} \frac{dp_{r}}{p_{r}}$$

où h_m^* est l'enthalpie molaire d'un gaz parfait et h_m l'enthalpie du gaz réel mesurés à partir d'un état de référence dont la pression est p_0 .

La fonction ci-dessus est déterminée numériquement et ses valeurs sont compilées dans les **diagrammes d'écart enthalpique** comme le montre la Figure 8. En faisant recours à ce diagramme, nous sommes en mesure de déterminer la variation d'enthalpie d'un gaz réel pendant un processus où la température et la pression varient. Soit un processus par lequel un gaz réel de température critique T_c passe de l'état d'équilibre 1 à l'état d'équilibre 2, la variation d'enthalpie molaire sera :

$$h_{2m} - h_{1m} = (h_{2m} - h_{1m})_{GP} - RT_c (Z_{h2} - Z_{h1})$$

Où $(h_{2m} - h_{1m})_{GP}$ est la variation d'enthalpie du gaz en le considérant comme un gaz parfait.



La variation d'énergie interne des gaz réels

La variation d'énergie interne d'un gaz réel est déterminée en utilisant le diagramme enthalpique. En effet :

$$u_{m} = h_{m} - pv_{m}$$

$$pv_{m} = ZRT$$

$$du_{m} = dh_{m} - d(ZRT)$$

$$u_{m2} - u_{m1} = (h_{m2} - h_{m1}) - R(Z_{2}T_{2} - Z_{1}T_{1})$$

La variation d'entropie des gaz réels

On peut montrer qu'il existe un facteur d'écart entropique Z_s qui est fonction des coordonnées réduites du gaz réel. Les valeurs de Z_s sont estimées à l'aide du diagramme d'écart entropique (Figure 9) et la différence d'entropie du gaz est déterminée avec les relations étudiées dans la première partie du cours. Pour un gaz réel passant de l'état 1 à l'état 2, la variation d'entropie molaire est :

$$s_{m2} - s_{m1} = (s_{m2} - s_{m1})_{GP} - R(Z_{s2} - Z_{s1})$$



Figure 9 : Diagramme thermodynamique d'écart entropique Source : <u>http://entropy.sdsu.edu/testhome/Test/solve/basics/tables/tablesRG/</u>

Exercices

Exercice 1

La différentielle de la pression de l'azote, entre 0 et 40 atm, est donnée, pour une mole, par l'équation :

$$dp = -\frac{RT}{V_m^2} \left(1 + \frac{2a}{V_m}\right) dV_m + \frac{R}{V_m} \left(1 + \frac{a}{V_m}\right) dT$$

En déduire l'équation d'état de ce gaz dans ce domaine de pression.

Exercice 2

Le coefficient de dilatation à pression constante d'une substance homogène est :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{3aT^3}{V};$$

son coefficient de compressibilité isotherme est $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{b}{V}$, où *a* et *b*

sont des constantes.

Trouver l'équation d'état f(p,V,T) = 0.

Exercice 3

Déterminez la variation d'enthalpie et d'entropie molaire de l'oxygène lorsque celui-ci subit une évolution de 5 MPa et 220 K à 10 MPa et 300 K. On suppose que l'oxygène se comporte :

- a) Comme un gaz parfait
- b) Comme un gaz réel

La température critique et la pression critique de l'oxygène sont respectivement T_c = 154,8 K et p_c = 5,08 Mpa. La capacité calorifique molaire est une fonction de la température : $c_{p,m}$ = a + bT + cT² + dT³.

Consulter la Table A-2 (page 913) pour connaitre les constantes a, b, c et d. Utiliser les cartes des facteurs d'écart enthalpique et entropique.

Exercice 4

Soit un réservoir indéformable et adiabatique de 0,08 m³ qui contient de l'oxygène à 10 MPa et à 220 K. Un agitateur remue le gaz et sa température grimpe à 250 K. À l'aide des diagrammes de compressibilité et du facteur d'écart enthalpique.

Déterminez :

- a) La pression finale dans le réservoir
- b) Le travail fait par l'agitateur durant l'évolution



Enrichissement de la matière

Les détentes

Le modèle de Van der Waals permet de comprendre certains états de la matière que le modèle de gaz parfait ne peut pas expliquer. Le modèle d'un gaz parfait ne permet d'expliquer pourquoi, sous une température donnée, le gaz se transforme en liquide. Le modèle de Van der Waals en tenant compte des interactions entre les molécules, permet d'expliquer le passage de l'état gazeux à l'état liquide. Un exemple d'une différence entre les deux modèles apparait lors d'une détente de Joule-Gay-Lussac.

Détente de Joule Gay Lussac

La détente de Joule est un processus irréversible où on fait détendre un gaz en mettant l'enceinte, adiabatique et rigide, dans lequel le gaz est contenu en communication avec une enceinte, adiabatique, rigide et vide. La détente est le processus dans lequel le gaz remplit l'autre enceinte. Nous avons déjà vu que la détente de Joule d'un gaz parfait est isotherme. Et dans le cas de la détente de Joule d'un gaz réel?



Figure A – Expérience de Joule et Gay Lussac

Au cours d'une telle détente, aucun travail n'est effectué. L'enceinte étant isolée thermiquement de l'extérieur, aucun échange de chaleur avec l'extérieur n'a lieu. Le premier principe impose dU = 0. L'énergie interne du gaz est conservée pendant la détente. Par contre, l'entropie va augmenter. Pour déterminer la variation de température du gaz quand on le détend, nous introduisons le coefficient de Joule, μ_J , qui mesure la variation de l'énergie interne avec la variation de volume à U constant.

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \text{ coefficient de Joule}$$

De sorte que le changement de température au cours de la détente est :

$$\Delta T = \int_{i}^{f} \mu_{J} dV$$

Ce coefficient ne se calcule pas directement pour un gaz de Van de Waals, car la condition «*U* constant» n'est pas simple à obtenir expérimentalement. Il serait plus commode de faire apparaitre d'autres coefficients mesurables desquels μ_J dépend.

Puisque *U* est une fonction de *T* et *V* nous pouvons utiliser les propriétés de la fonction pour obtenir :

$$\mu_{J} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U} = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T}$$
$$\mu_{J} = -\frac{1}{C_{v}} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T}$$

D'autre part,

$$dU = TdS - pdV$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Donc,

$$\mu_J = -\frac{1}{C_v} \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right)$$

On utilise enfin la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V} \text{ d'où}$$
$$\mu_{J} = -\frac{1}{C_{v}} \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V} - p\right)$$

Pour un gaz parfait, pV = nRT

$$\mu_J = -\frac{1}{C_v} \left(T \frac{nR}{V} - p \right) = -\frac{1}{C_v} \left(p - p \right) = 0$$

Il n'y a pas de changement de température pour un gaz parfait. Et pour un gaz de Van der Waals?

On prend l'équation d'état de Van der Waals pour une mole :

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \left(\frac{a}{v_m^2}\right), \text{ et } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_m} = \frac{R}{v_m - b}$$
$$\mu_J = -\frac{1}{C_v} \left(T \frac{R}{v_m - b} - p\right)$$
$$\mu_J = -\frac{1}{C_v} \left(T \frac{R}{v_m - b} - \frac{RT}{v_m - b} + \frac{a}{v_m^2}\right)$$
$$\mu_J = -\frac{1}{C_v} \frac{a}{v_m^2}$$

Donc si on augmente le volume molaire de $v_{m(i)}$ à $v_{m(f)}$, le changement de température d'un gaz de Van der Waals est :

$$\Delta T = \int_{i}^{f} \mu_{J} dV = -\int_{v_{m(i)}}^{v_{m(f)}} \frac{1}{c_{mol,V}} \frac{a}{v_{m}^{2}} dV$$
$$\Delta T = \frac{a}{c_{mol,V}} \left(\frac{a}{v_{m(f)}} - \frac{a}{v_{m(i)}}\right) < 0$$

Le gaz se refroidit lors de la détente. Physiquement, cela veut dire que le gaz réel a des interactions de Van der Waals entre ses molécules ou atomes. Quand on détend le gaz, la distance entre les particules augmente. Cela force le gaz à effectuer un travail contre les interactions attractives. L'énergie interne étant constante, ce travail s'effectue au détriment de son énergie cinétique : les molécules vont ralentir, car elles doivent travailler contre les forces attractives. Qui dit ralentissement des molécules dit une réduction de température.

Détente isotherme

Dans une détente isotherme le système est en contact avec un thermostat à une température T. L'énergie interne n'est pas nécessairement constante puisque le système n'est pas isolé. On cherche alors le changement de l'énergie interne en fonction du volume V à température T constante :

$$dU = TdS - pdV$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

On déduit le changement d'énergie interne du gaz quand on détend le gaz de V_1 à V_2

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) dV$$

Pour un gaz parfait, pV = nRT donc :

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(T \frac{nR}{V} - p \right) dV = 0$$

Il n'y a pas de changement d'énergie interne.

Pour un gaz de Van der Waals, en l'exprimant avec le volume molaire v_m

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \left(\frac{a}{v_m^2}\right), \text{ et } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_m} = \frac{R}{v_m - b}$$
$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(T \frac{nR}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}\right)\right) dV$$
$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2a}{V^2} dV = n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = na \left(\frac{n}{V_2} - \frac{n}{V_1}\right)$$
$$\Delta u_m = \frac{\Delta U}{n} = a \left(\frac{1}{v_{m2}} - \frac{1}{v_{m1}}\right)$$

Les interactions entre les particules via le terme «*a*» sont responsables du changement d'énergie interne dû au changement de volume.

Détente de Joule-Thomson ou Joule-Kelvin

Ce type de détente est d'un grand intérêt pour la liquéfaction des gaz. L'idée est de pouvoir créer une machine qui non seulement utilise une détente pour refroidir le gaz, mais de pouvoir ensuite utiliser le gaz froid pour réalimenter la machine et le refroidir encore, jusqu'à la liquéfaction. Une détente simple de type Joule ne peut pas être utilisée à ces fins. D'où la proposition d'un nouveau dispositif faite par Joules et Thomson (Lord Kelvin).



Figure B : Expérience de Joule-Thomson : Écoulement d'un fluide dans un tuyau obstrué par un obstacle poreux, sans échange de chaleur ou de travail avec l'extérieur. $p_1 > p_2$ et $h_1 = h_2$.

Source : Thermodynamics, kinetic theory, and statistical thermodynamics, Sears, F., 1978.

On place un gaz dans une enceinte de volume V_1 et on maintient d'un côté de l'enceinte une forte pression p_1 . De l'autre côté, au lieu d'ouvrir simplement la paroi vers une autre enceinte comme dans la détente de Joule, on laisse le gaz passer dans un autre volume V_2 via un milieu poreux (céramique poreuse, fibre de verre,...) ou il y a étranglement, tout en maintenant la pression p_2 dans le volume V_2 plus basse. L'étranglement va ralentir le débit du gaz et permettre de maintenir la différence de pression entre les deux enceintes et assurer un flux permanent de gaz.

Si on considère le gaz de volume V_1 passant par l'étranglement, il va subir un changement d'énergie interne lors de son passage à V_2 à cause du travail fourni par les pistons. Puisqu'il n'y a pas ici d'échange de chaleur la variation de l'énergie interne se résume à l'échange de travail. Le travail exercé sur le volume V_1 pour le faire passer par l'étranglement vaut p_1V_1 (travail reçu par le gaz). Ce gaz une fois passé va exercer sur le gaz qui est devant lui dans l'enceinte 2 un travail $-p_2V_2$ (travail fourni par le gaz donc négatif). La détente s'effectue sans échange de chaleur, donc, le changement d'énergie interne est égal au travail total :

$$U_{2} - U_{1} = p_{1}V_{1} - p_{2}V_{2}$$
$$U_{2} + p_{2}V_{2} = U_{1} + p_{1}V_{1}$$
$$H_{2} = H_{1}$$

Conclusion : la détente de Joule-Thomson se fait à enthalpie constante.

On veut déterminer le changement de température au passage vers l'enceinte 2 sous l'effet des différences de pression, soit le coefficient de Joules-Thomson $\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_{H}$ en fonction de quantités mesurables expérimentalement, soit ici la capacité calorifique à pression constante et le coefficient de dilatation isobare.

La démarche est similaire à celle utilisée dans l'étude de la détente de Joule où l'énergie interne U(V,T) était constante, mais en utilisant l'enthalpie, H(p,T).

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H} = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T}$$
$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_{p}} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T}$$

Or

$$dH = TdS + Vdp$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{C_p} \left(T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right)$$

On utilise enfin la relation de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ d'où

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right)$$

On en déduit le changement de température au cours de la détente :

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{JT} dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p} \left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right) dp$$

Pour un gaz parfait,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) = \frac{1}{C_p} \left(T \frac{nR}{p} - V \right) = 0$$

Pour un gaz réel un changement de pression introduira un changement de température. La variation de température peut être positive ou négative. Donc, une détente de Joule peut aboutir au refroidissement ou au réchauffement du gaz, selon le signe de μ_{JT} :

Si $\mu_{JT} > 0$ une chute de pression entraine une chute de la température du gaz Si $\mu_{JT} < 0$ une chute de pression entraine une augmentation de la température du gaz.

En générale, μ_{JT} dépend de la température et ne devient positif qu'en dessous d'une température dite d'inversion définie par :

$$\mu_{JT} = 0 \Longrightarrow T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V = 0 \Longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V}{T}$$

La raison physique est la même que pour la détente de Joule : au cours du passage dans l'enceinte 2 de pression et volumes différents, la distance entre les molécules augmente ou diminue, et cela oblige le gaz à travailler contre ou avec les forces d'interaction attractives. Sa température va alors diminuer ou augmenter. Par exemple, pour le modèle de van der Waals :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$
, on voit que $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \neq \frac{V}{T}$ et $\mu_{JT} \neq 0$.

On trace pour ce gaz les lignes d'enthalpie constante, ou isenthalpes, dans un diagramme p-T (Figure C). Chaque point de la courbe représente un état du système pour lequel l'enthalpie est la même. Si l'état initial correspond à un point à gauche du maximum de la courbe (point c), la détente va refroidir le gaz car la pente $\mu_{JT} = (\partial T/\partial p)_{H} > 0$ est positive. Mais si on est à droite (point a), il se réchauffera car $\mu_{JT} = (\partial T/\partial p)_{H} < 0$.



Figure C : a) courbe isenthalpique (h(T,p) = constante); b) courbes isenthalpiques et courbe d'inversion pour diverses paires de températures p_1 , T_1 mais en variant la vitesse ce qui fait varier la température et la pression du coté dans le montage montré dans la 8.8.

Source : Thermodynamics, kinetic theory, and statistical thermodynamics, Sears, F., 1978. Le tracé en tiret représente les températures d'inversion.

Le coefficient de Joule-Thomson peut être donné en fonction du coefficient de dilatation isobarique α .

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right)$$
$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_p} \left(T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \right)$$
$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_p} \left(T \alpha - 1 \right)$$

- si $(\alpha T > 1)$ soit T < T_i, dT < 0; la détente produit un refroidissement, si la température est suffisamment basse.

- si $(\alpha T < 1)$ soit T > T_i, dT > 0 ; la détente produit au contraire un échauffement.

On peut montrer, pour un gaz de van der Waals, que :

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{nRT} - 3\frac{pab}{\left(nRT\right)^2} - b \right)$$

On voit que ce coefficient varie avec *a*, qui mesure la force des interactions dans ce modèle. Si on n'avait pas de terme en *b*, le coefficient serait positif, et on aurait toujours refroidissement par la détente, car le gaz devrait fournir du travail pour séparer ses molécules dans le volume plus grand. Mais si on introduit *b*, lié cette fois au volume exclu, la variation est moins évidente car, en certaines conditions, les forces de répulsion, sont plus importantes que les forces d'attraction et, dans ce cas, l'augmentation du volume correspond à un transfert d'énergie potentielle vers l'énergie cinétique des molécules. Il aura un réchauffement du gaz.