

PHY 2001 - cours 2.2

Chapitre 7 - Les gaz réels

7.1 - Introduction

Les gaz parfaits sont des modèles idéalisés des gaz réels

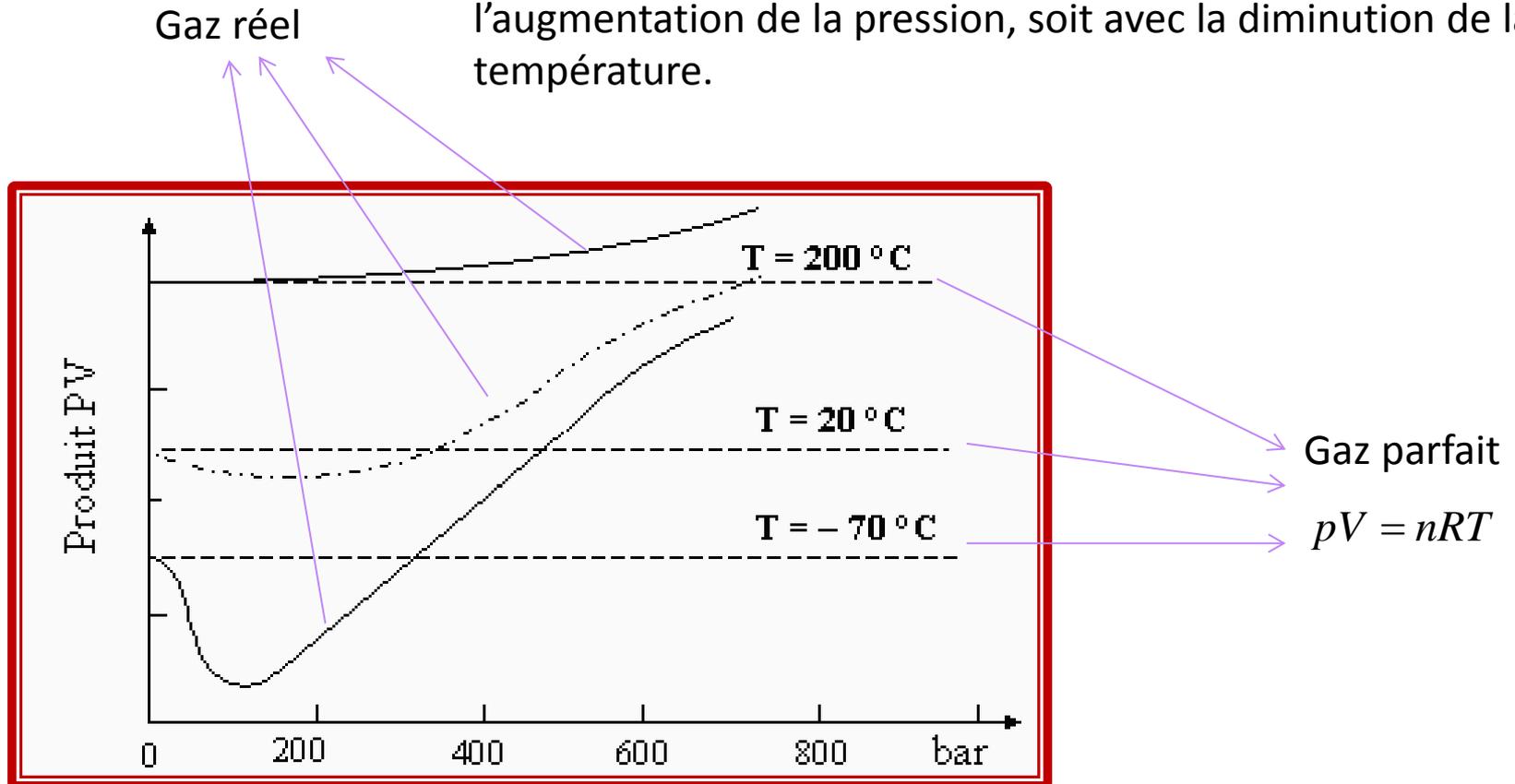
RAPPEL :

1. On peut ignorer le volume occupé par les molécules du gaz parfait
2. Il n'existe pas de forces d'attraction ni de répulsion entre les molécules de gaz parfait

On sait qu'en réalité un gaz est constitué d'atomes et de molécules qui occupent un volume fini, et qu'il existe des forces intermoléculaires s'exerçant sur les atomes et les molécules.

7.1 – Introduction : les observations

En généralisant quelque peu, on dira que la déviation par rapport à la loi des gaz parfaits, $pV = nRT$, croît soit avec l'augmentation de la pression, soit avec la diminution de la température.



Source :

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

7.1 – Introduction : les observations

Divers études menées sur le comportement des gaz ont montré que :

1. Aucun gaz ne suit la loi de Mariotte qui affirme que, si la température est constante, le produit de la pression par le volume est aussi constant : $pV = \text{constante}$
2. À température constante le produit pV passe par un minimum si T est inférieure à une certaine température caractéristique du gaz
3. La liquéfaction des gaz par compression est possible si la température est inférieure à une température critique caractéristique du gaz.

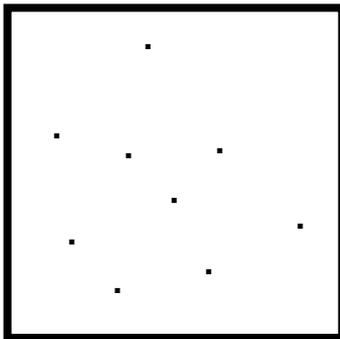
La loi des gaz parfaits ne permet ni de comprendre, ni d'interpréter le comportement des gaz au fur et à mesure que la pression augmente ou que la température diminue.

Comment pourrait-on étudier un gaz qui ne se comporte pas de "façon idéale" ?

7.2 - L'écart aux gaz parfaits

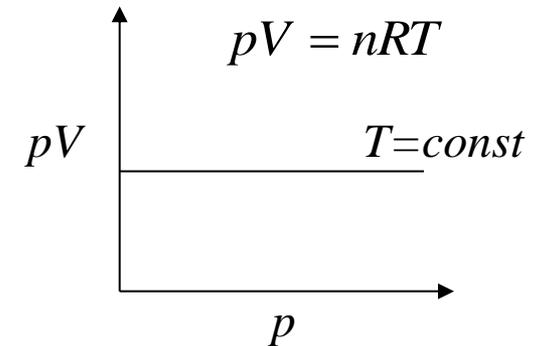
Commençons par comprendre c'est quoi un gaz parfait (idéal).

Par définition il n'existe pas ...



Les molécules qui constituent un gaz parfait :

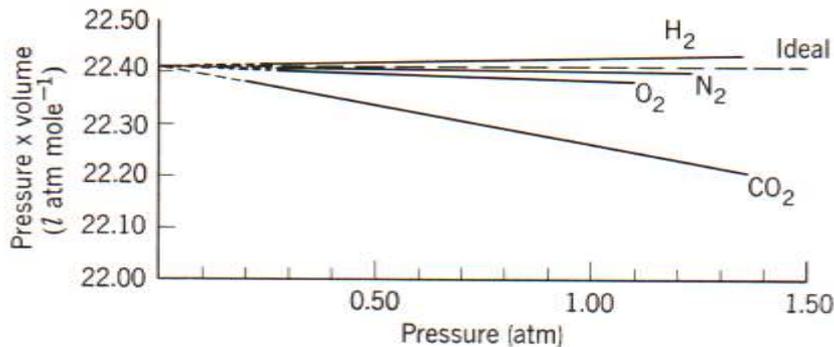
- Sont des points dans l'espace : le volume occupé par les molécules est nul.
- N'interagissent pas, sauf par collision élastique (sans perte d'énergie).
- Les molécules se déplacent aléatoirement.



Le gaz parfait est un bon modèle du comportement des gaz uniquement lorsqu'ils se trouvent à des pressions de l'ordre d'une atmosphère et à des températures plus élevées que celle de leur point de condensation.

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : les gaz ne sont pas idéaux

Les gaz montrent des grandes déviations à **la loi des gaz parfaits**



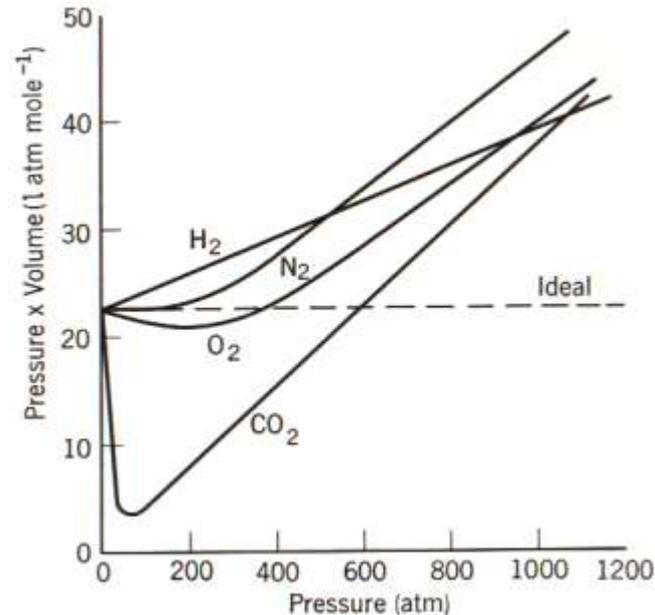
Vp en fonction de la pression
à la température de 273 K

Gaz parfait ou idéal : $(pV)_T = \text{constante}$

- 1) Tous les gaz s'approchent du comportement idéal quand les pressions sont basses;
- 2) Le produit du volume molaire par la pression à T constante tend vers une valeur constante à la limite de $p = 0$.
À T = 273 K, la valeur est 22,414 L atm mol⁻¹.
- 3) Les gaz constitués de molécules plus petites (gaz diatomique) s'approchent plus du comportement idéal que les gaz constitués de molécules plus complexes (ex. le CO₂);
- 4) La déviation est positive pour le H₂ et les gaz nobles, et négative pour les molécules de poids moléculaire plus élevée.

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : les gaz ne sont pas idéaux

À partir d'une certaine pression les gaz présentent tous des déviations positives par rapport à la loi des gaz parfaits



(pV) en fonction de la pression à la température de 273 K

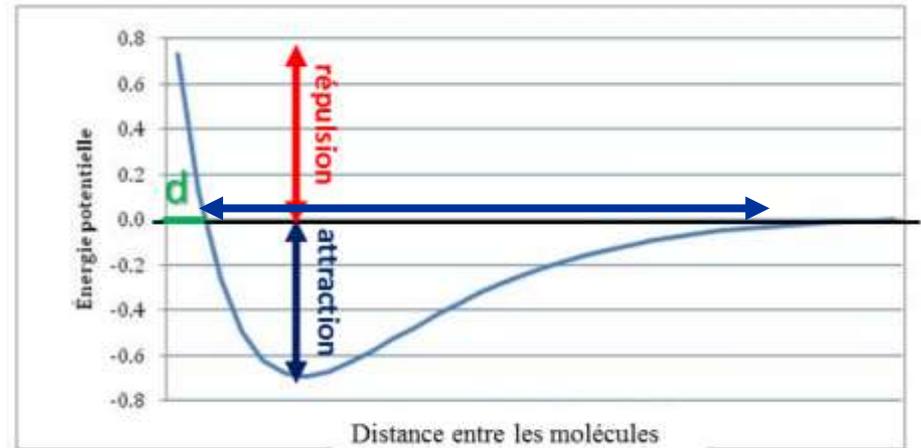
À température constante la déviation augmente avec la pression et dépend de la nature du gaz.

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : Pourquoi ces écarts?

Interaction entre les molécules

1) À des distances de l'ordre de quelques diamètres, les molécules subissent des forces d'attraction. Cette attraction est responsable de la condensation d'un gaz en liquide à des basses températures et/ou hautes pressions.

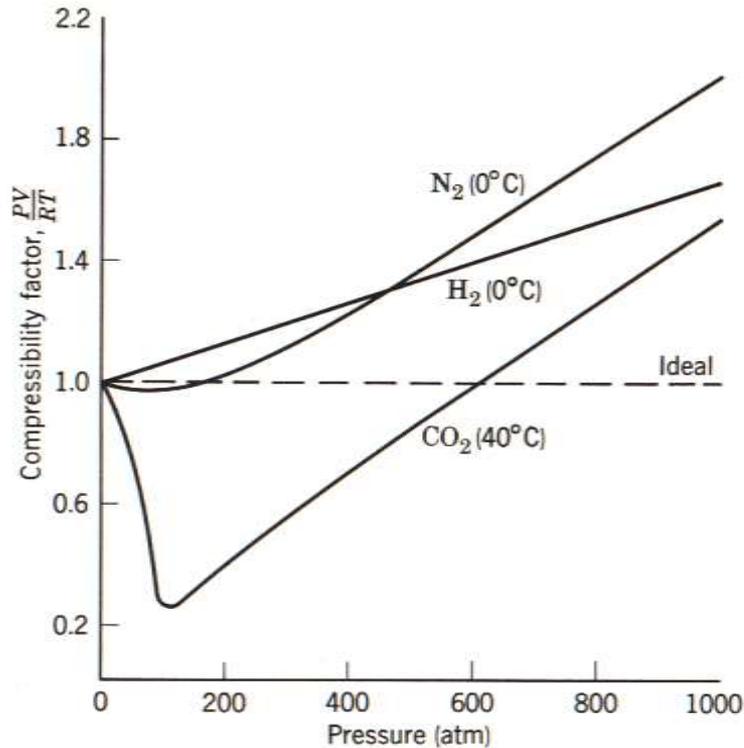
2) Une deuxième contribution à l'interaction entre les molécules se manifeste comme une force répulsive à des distances petites par rapport au centre de masse des molécules. Cette répulsion est responsable du fait que les liquides et les solides ont un volume fini.



L'interaction entre les molécules (forces d'attraction et de répulsion) crée une énergie potentielle qui contribue à l'énergie interne du gaz. L'attraction correspond à une diminution de l'énergie interne (énergie potentielle négative) et la répulsion à son augmentation (énergie potentielle positive).

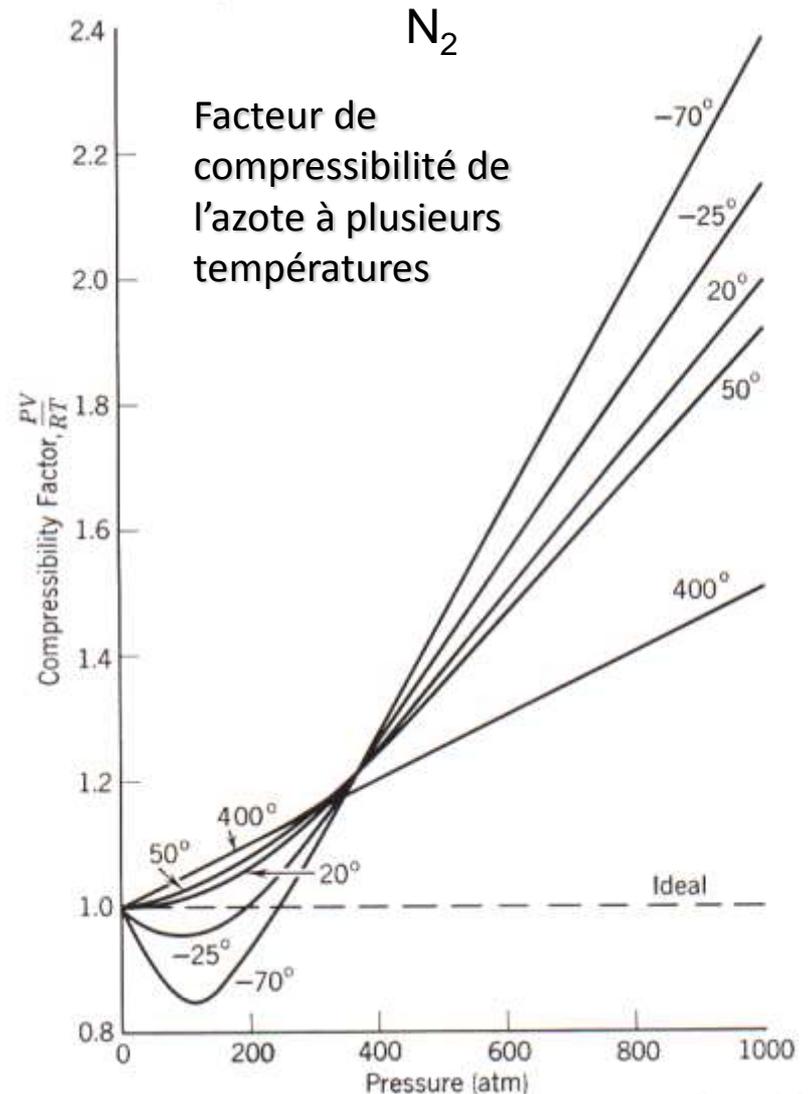
7.2 - L'écart aux gaz parfaits : facteur de compressibilité

$$Z = V/V_{\text{idéal}} = pV/nRT$$

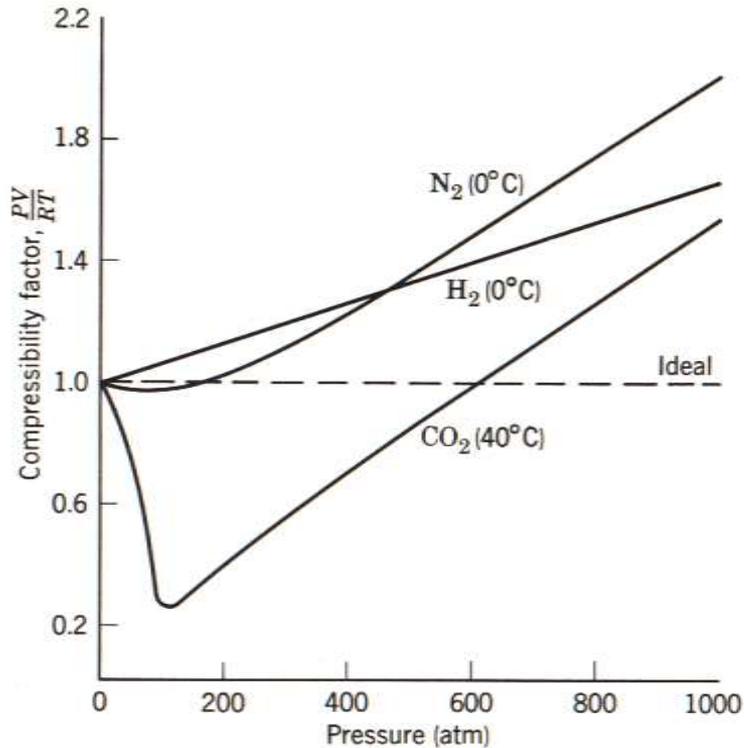


Facteur de compressibilité molaire de plusieurs gaz

Le facteur de compressibilité Z est une mesure de l'écart de comportement entre les gaz réels et les gaz idéaux ou parfaits.



7.2 - L'écart aux gaz parfaits : facteur de compressibilité



■ Cas I : Si $Z = pV/nRT > 1$

- $V > V_{\text{idéal}}$
- Les forces de répulsion sont plus importantes que les forces d'attraction
- Le gaz ne peut pas être comprimé facilement
- En générale $Z > 1$ pour les gaz dont la condensation est difficile (les gaz « permanents » : He, H_2).

■ Cas II : Si $Z < 1$

- $V < V_{\text{idéal}}$
- Les forces d'attraction sont plus importantes que les forces de répulsion
- La liquéfaction du gaz est relativement facile
- En générale le $Z < 1$ pour les gaz comme NH_3 , CO_2 , SO_2

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : facteur de compressibilité, $Z = pV/RT$

Comment expliquer l'augmentation du facteur de compressibilité avec l'augmentation de la pression?

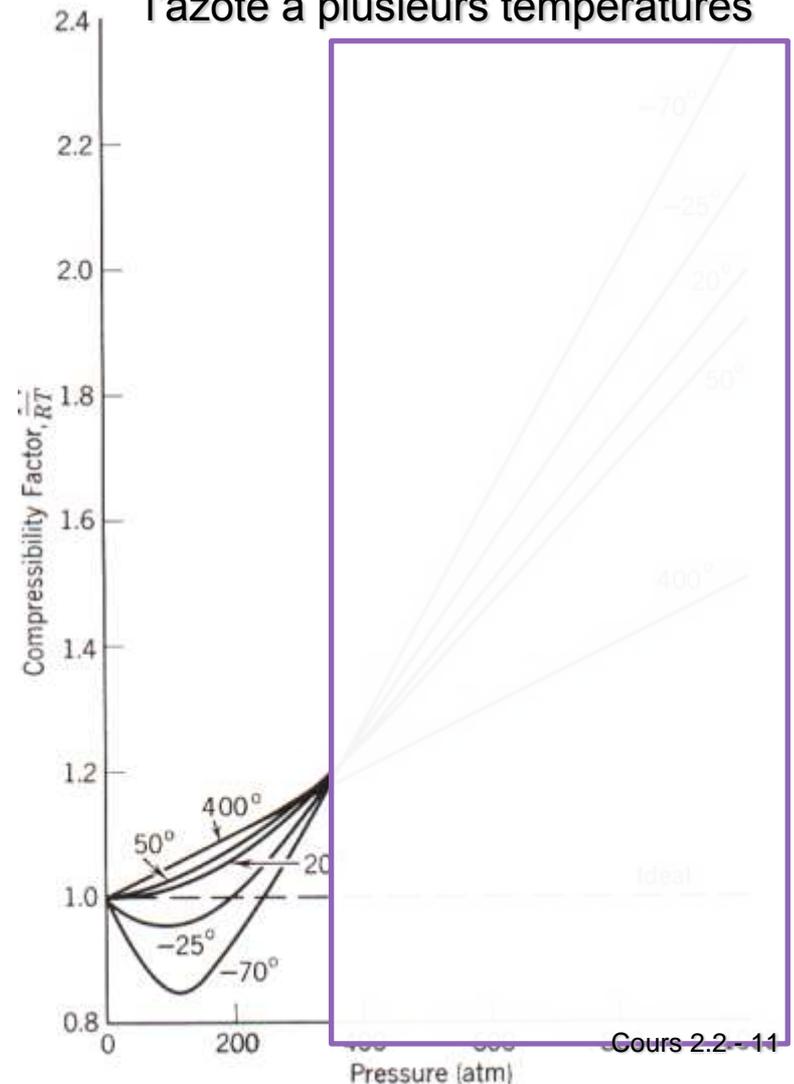
Dans ce cas les molécules de gaz sont tellement proches que une grande augmentation de pression cause une plus petite variation de volume. $PV > RT$.

Si ce raisonnement est correct, **à des basses pressions**, l'augmentation de température va aussi contribuer à l'augmentation de Z puisque une plus grande température aide les molécules à résister à une diminution de volume.

La valeur absolue du minimum de Z diminue avec l'augmentation de température et se déplace vers les basses pressions.

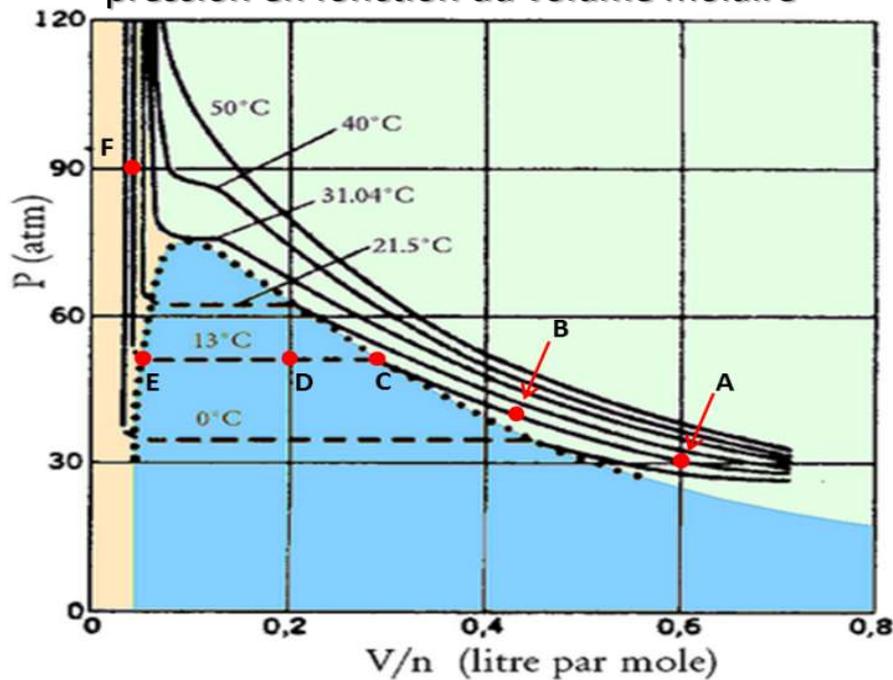
Les courbes s'approchent de l'horizontale avec l'augmentation de la température. Les gaz s'approchent du comportement idéal à des hautes températures. La température pour laquelle $Z = 1$ est appelée **la température de Boyle**. Les forces répulsives équilibrent les forces d'attraction.

Facteur de compressibilité de l'azote à plusieurs températures



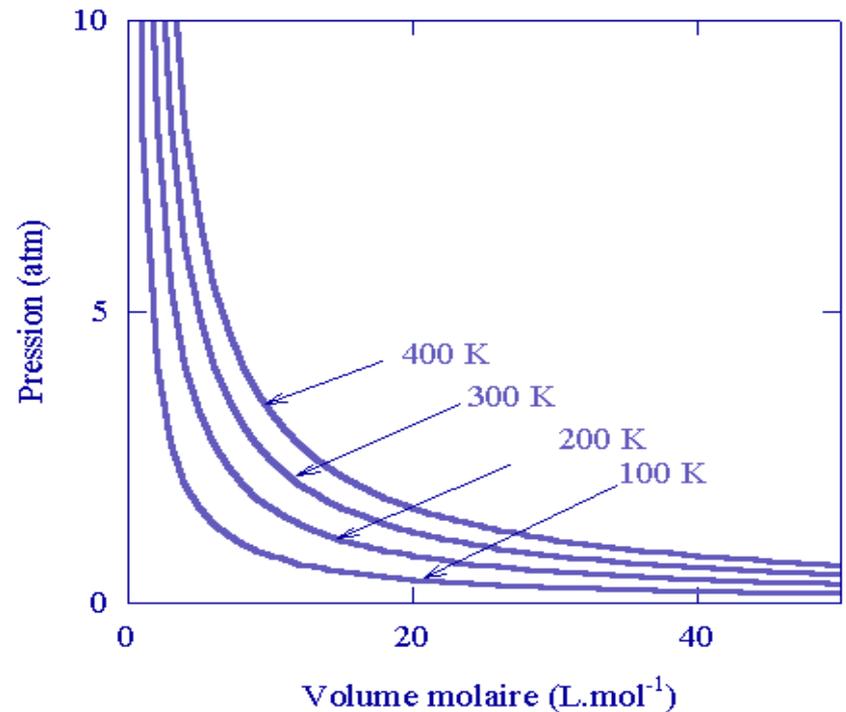
7.2 - L'écart aux gaz parfaits : conséquences des interactions moléculaires

Isothermes du CO₂, obtenues expérimentalement dans un graphique pression en fonction du volume molaire



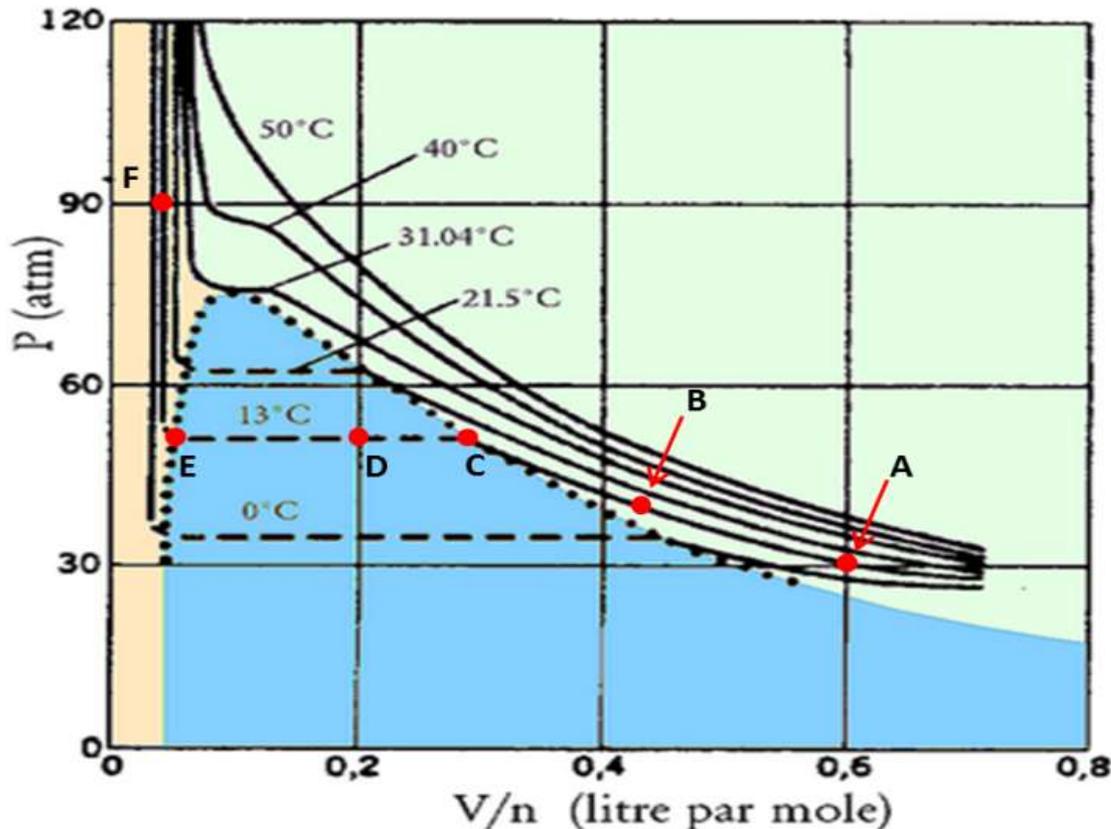
- A, B, C – états gazeux
- C – la première goutte de liquide
- D – coexistence liquide-gaz
- E – tout le système en phase liquide
- F – liquide à haute pression

Isothermes d'un gaz parfait.



7.2 - L'écart aux gaz parfaits : Conséquences

Isothermes du CO₂, obtenues expérimentalement.



A à B et B à C : compression isotherme du CO₂ à T = 13°C :

$V_{m,A} = 0,60 \text{ L}$, $p_A = 30 \text{ atm}$

$V_{m,B} \sim 0,43 \text{ L}$, $p_B \sim 40 \text{ atm}$

$V_{m,C} \sim 0,30 \text{ L}$, $p_B \sim 50 \text{ atm}$

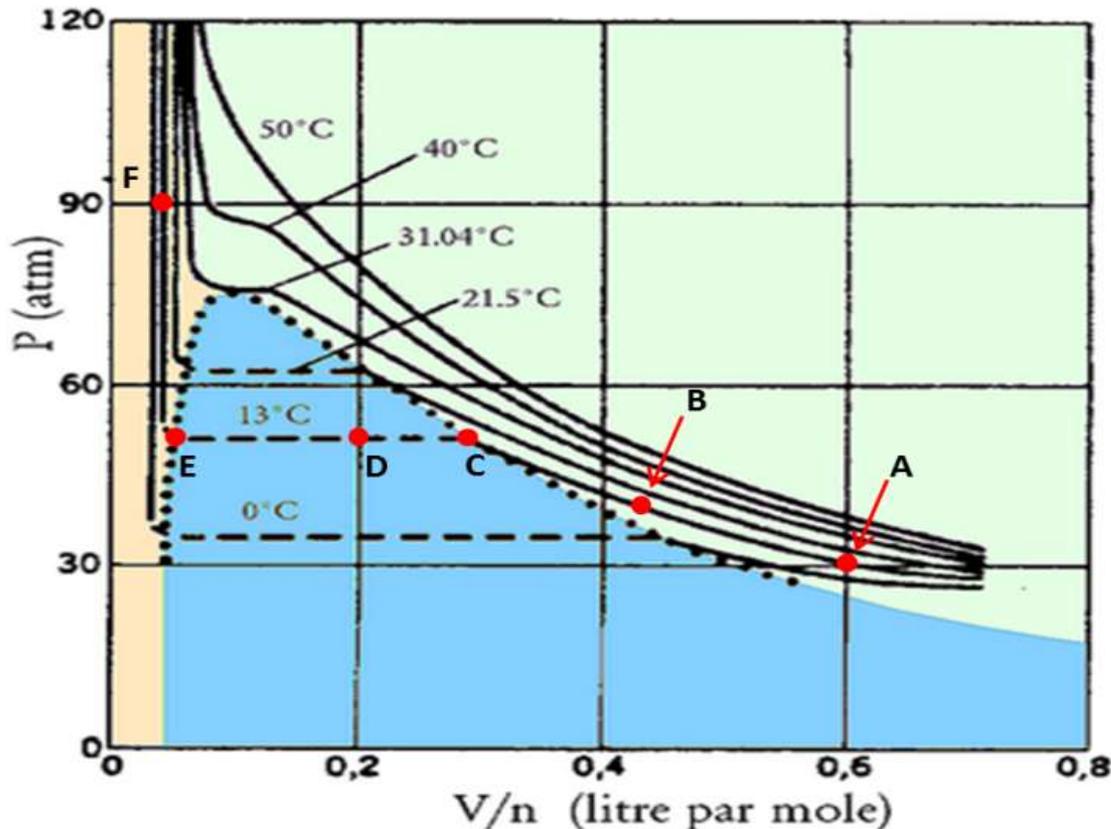
C : le gaz est saturée. La première goutte liquide apparaît.

C à D et D à E : transformation isotherme et isobare (13°C, 50 atm) – transition de phase.

E : (13°C, 50 atm, 0,05 L) le système est constitué d'une seule phase – la phase liquide.

E à F : compression isotherme d'un liquide. $\Delta p = 40 \text{ atm}$, $\Delta V_m \sim 0 \text{ L}$. Les phases condensées (liquide et solides) sont quasi incompressibles.

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : Température critique



À des températures plus élevées, le début de la condensation commence à des pressions plus élevées.

À une température très spéciale, 30,04°C pour le CO_2 , la phase gazeuse se transforme en liquide de façon continue. On observe jamais une surface entre les deux phases. Cette température est nommée **température critique, T_c** .

À des températures $T > T_c$ le système est formé par une seule phase à n'importe quelle pression. Il est impossible de condenser un gaz à des températures supérieures à la température critique du gaz.

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : exemples de températures critiques de divers gaz

	T (°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

La température critique est utilisée pour faire la distinction entre «gaz» et «vapeur». Une **vapeur** est la phase gazeuse d'une substance à une température inférieure à sa température critique, c'est-à-dire que la vapeur peut se transformer en liquide par compression sans changement de la température. Un **gaz** est la phase gazeuse d'une substance dont la température est supérieure à sa température critique.

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : équations d'état

Rappel

- Une équation d'état d'une substance pure, est une relation algébrique entre le volume, la pression et la température
- L'équation d'état la plus simple est l'équation des gaz parfaits : $pV=nRT$
- Cette relation s'applique aux gaz réels à basse pression et à haute température
- La loi des gaz parfaits ne permet ni de comprendre ni d'interpréter le comportement des gaz à mesure que la pression croît
- Le facteur de compressibilité, $Z=pV/nRT$, est une mesure de l'écart du comportement d'un gaz réel par rapport au gaz parfait .
- Les coefficients thermoélastiques d'un fluide réel permettent de trouver l'équation d'état de ce fluide.

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : équations d'état

Détermination de l'équation d'état : les coefficients thermoélastiques

L'étude expérimentale permettant d'accéder à l'équation d'état d'un fluide réel consiste à fixer un des paramètres p , V ou T et à étudier les variations simultanées des deux autres. Ces mesures permettent en premier lieu de déterminer les coefficients thermoélastiques du fluide.

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

coefficient de dilatation thermique à pression constante (dilatation isobare)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

coefficient de compressibilité isotherme

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

coefficient d'augmentation de pression à volume constant (dilatation isochore)

Exemple 1 : détermination d'une équations d'état

Le coefficient de dilatation à pression constante d'une substance et son coefficient de compressibilité isotherme sont respectivement :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{3aT^3}{V} \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{b}{V}$$

où a et b sont des constantes.

Trouver l'équation d'état de la substance : $V = f(p, T)$

$$dV(T, p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dV(T, p) = (\alpha V) dT + (-\kappa_T V) dp$$

Exemple 1 : détermination d'une équations d'état (solution)

$$dV(T, p) = (\alpha V) dT + (-\kappa_T V) dp$$

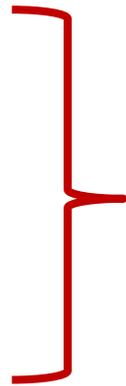
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{3aT^3}{V}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{b}{V}$$

$$dV = 3aT^3 dT - bdp$$

$$dV - 3aT^3 dT + bdp = 0$$

$$\int dV - \int 3aT^3 dT + \int bdp = c$$



$$V = \frac{3}{4} aT^4 - bp + c$$

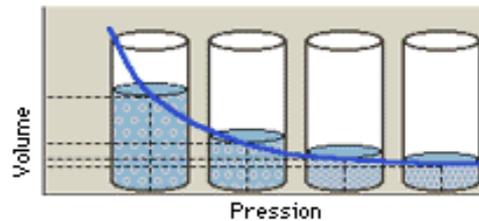
Où c est une constante qui correspond au volume de la substance à $T = 0$ K et $p = 0$, à déterminer expérimentalement par extrapolation.

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : équations d'état

- Équation du viriel
- Équation de van der Waals
- + une infinité d'équations empiriques...

Loi de Boyle–Mariotte

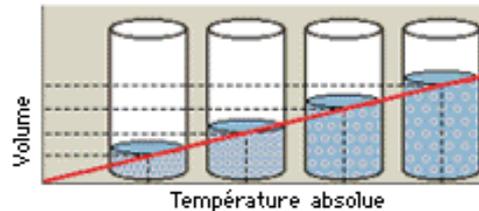
À **température constante**,
le volume V d'un gaz est
inversément proportionnel à sa
pression P , soit $PV = \text{constante}$.



$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Loi de Gay–Lussac

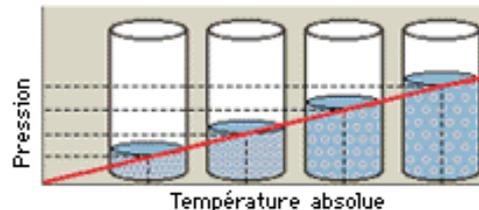
À **pression constante**,
le volume V d'un gaz est
proportionnel à sa température
absolue T , soit $V/T = \text{constante}$.



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

Loi de Charles

À **volume constant**,
la pression P d'un gaz est
proportionnelle à sa température
absolue T , soit $P/T = \text{constante}$.



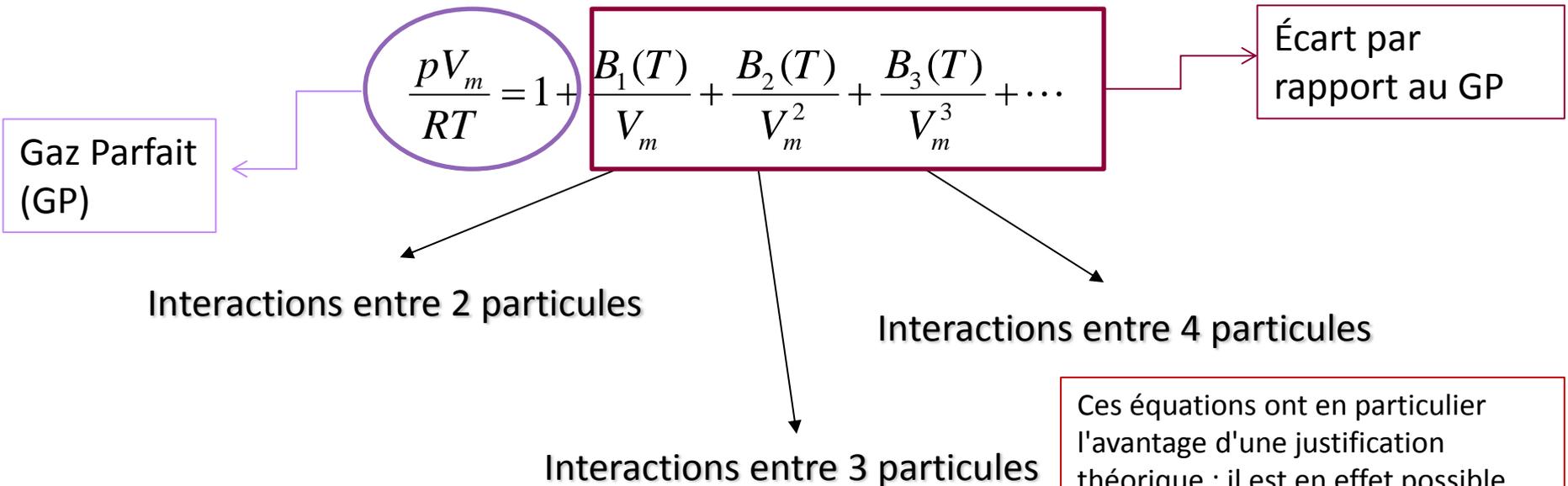
$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

**Équation de base :
L'équation de gaz parfaits**

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : équations d'état

Équation du Viriel

L'équation du viriel est une équation d'état pour les gaz réels qui vise à rendre compte de l'écart à l'idéalité d'un gaz réel au gaz parfait. Elle se compose d'un développement en série de puissance $1/V_m$, où V_m est le volume molaire :



Ces équations ont en particulier l'avantage d'une justification théorique : il est en effet possible d'exprimer les coefficients du viriel à partir des potentiels d'interaction moléculaires.

En général : $1 \gg \left| \frac{B_1(T)}{V_m} \right| \gg \left| \frac{B_2(T)}{V_m^2} \right| \gg \dots$

7.2 - L'écart aux gaz parfaits : équations d'état

Cas limite – le gaz parfait

$$\frac{Vp}{nRT} = 1 + \frac{nB_1}{V} + \frac{n^2B_2}{V^2} + \dots$$
$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB_1}{V} + \frac{n^2B_2}{V^2} + \dots \right)$$

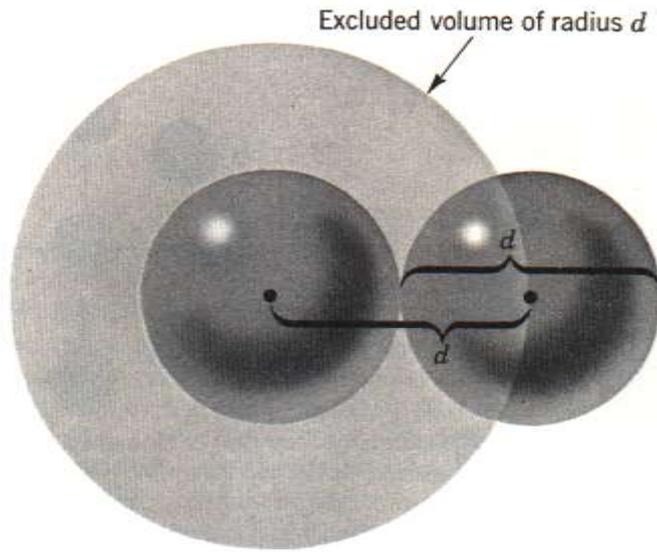
Quand le volume devient assez grand pour que

$$\left(1 + \frac{nB_1}{V} + \frac{n^2B_2}{V^2} + \dots \right) \rightarrow 1$$

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

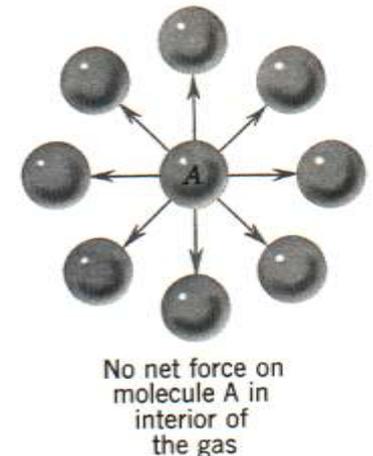
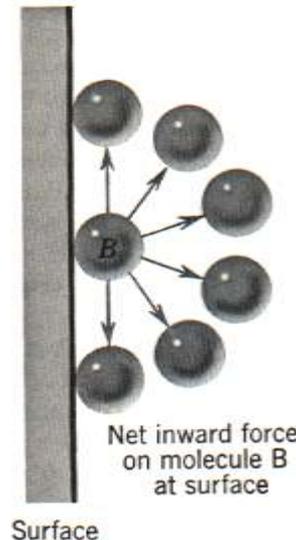
7.2 - L'écart aux gaz parfaits : équations d'état

Équation de Van der Waals



Le volume occupé par les molécules est fini et proportionnel au nombre de molécules. Soit n le nombre de moles. Le volume occupé par les molécules est nb , où b est la constante de proportionnalité, le **covolume**, qui dépend de la taille des molécules (des forces répulsives)

Dans les mêmes conditions de température et volume, la pression des gaz réels est inférieure à celle d'un gaz parfait. La diminution de la pression est égale à $a(n/V)^2$, où a , la **pression de cohésion**, dépend de l'intensité des forces attractives.



Équation de Van der Waals (n =1)

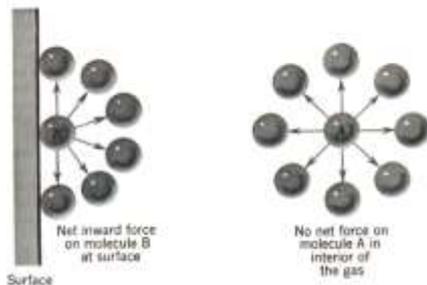
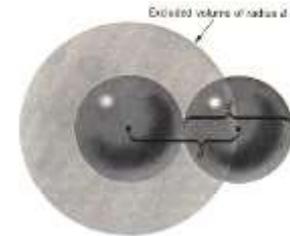
$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

Pression idéal Volume molaire idéal

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Pression mesurée Volume mesuré

Le terme ***b*** est proportionnel au volume occupé physiquement par les molécules microscopiques constituant le gaz et sa présence dans l'équation d'état représente une **correction au volume de la cavité réellement accessible aux molécules**.



Le terme $\frac{a}{V_m^2}$ provient de la considération des forces **d'interaction attractives s'exerçant entre les molécules constituant le gaz**. Quand V_m est petit, les molécules sont rapprochées les unes des autres, ces forces d'attraction mutuelles augmentent, et diminuent par conséquent la pression exercée par les molécules sur les parois.

Les constantes de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

Chaque fluide a un covolume, **b**, et une pressions de cohésion, **a**, caractéristiques.

5. Valeurs numériques de quelques fluides²

Gaz	T_{cb} [K]	a [barL ² mol ⁻²]	b [Lmol ⁻¹]	T_c [K]	P_c [bar]
Ar	87,30	1,355	0,0320	150,87	48,98
CH ₄	111,67	2,303	0,0431	190,56	45,99
CH ₃ OH	337,8	9,476	0,0659	512,5	80,84
CH ₃ CH ₂ OH	351,44	12,56	0,0871	514,0	61,37
CO	81,7	1,472	0,0395	132,91	34,99
CO ₂	194,6	3,658	0,0429	304,13	73,75
Cl ₂	239,11	6,343	0,0542	416,9	79,91
H ₂	20,28	0,2452	0,0265	32,97	12,93
H ₂ O	373,2	5,537	0,0305	647,14	220,6
HCl	188	3,700	0,0406	324,7	83,1
He	4,22	0,0346	0,0238	5,19	2,27
NO	121,41	1,46	0,0289	180	64,8
NH ₃	239,82	4,225	0,0371	405,5	113,5
N ₂	77,36	1,370	0,0387	126,21	33,9
N ₂ O	184,67	3,852	0,0444	309,57	72,55
N ₂ H ₄	386,70	8,46	0,0462	653	147
O ₂	90,20	1,382	0,0319	154,59	50,43

Résumé

- La loi des gaz parfaits ne permet ni de comprendre, ni d'interpréter le comportement des gaz à mesure que la pression augmente.
- Le facteur de compressibilité $Z = pV/nRT$ est une mesure de l'écart de comportement entre les gaz réels et les gaz idéaux ou parfaits.
- Les coefficients thermoélastiques d'un fluide réel permettent de trouver l'équation d'état de ce fluide.
- Équations d'état théoriques :
 - Équation du viriel : L'**équation** d'état du **viriel** est une **équation** d'état où les coefficients $B_n(T)$ sont ajustés expérimentalement ; en pratique on se limite à $B_2(T)$ et $B_3(T)$
 - Équation de Van der Waals : équation d'état où la pression de cohésion et le covolume sont déterminés expérimentalement
 - **Pression de cohésion** : due aux forces attractives s'exerçant entre les molécules constituant le gaz
 - **Covolume** : tient compte des forces répulsives responsables de la diminution du volume réellement disponible aux molécules.

Exemple 2

On considère un gaz dont l'équation d'état pour une mole et l'énergie interne ont pour expressions :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT \text{ et } U_m = U_{0,m} + \frac{5}{2}RT - \frac{a}{V_m}$$

- Commenter l'équation d'état en la comparant avec l'équation de Van der Waals.
- Calculer la capacité calorifique molaire à volume constant.
- Peut-on tirer une information sur la nature du gaz (monoatomique, diatomique...)?
- Une mole de gaz subit une transformation adiabatique réversible de l'état $E_1(T_1, V_1)$ à $E_2(T_2, V_2)$. Exprimer le travail qu'elle reçoit.
- Si cette transformation (adiabatique) est une détente dans le vide, exprimer la variation de température du gaz ΔT .
- Expliquez la différence de comportement de ce gaz par rapport au comportement d'un gaz parfait.

À venir...



Les propriétés thermodynamiques des gaz réels - suite