

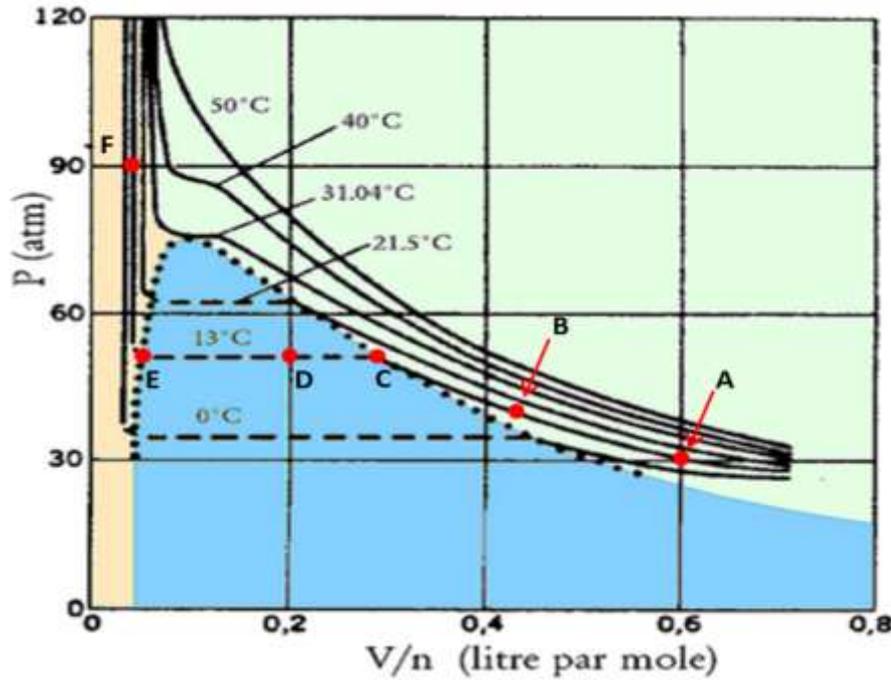
PHY 2001 - cours 2.3

Chapitre 7 - Les gaz réels
suite

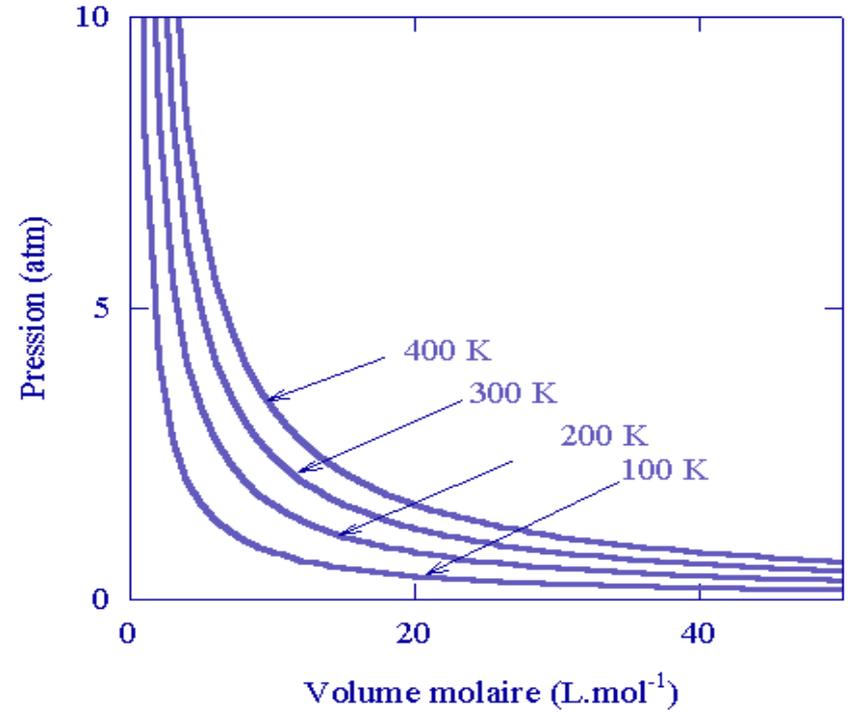
Table de matières

- Les coordonnées du point critique
- Équation de van der Waals réduite
- Énergie interne, enthalpie et entropie des gaz réels
- Notion de grandeur résiduelle ou écart aux gaz parfaits
- Les diagrammes thermodynamiques

Isothermes du CO_2 , obtenues expérimentalement.



Isothermes d'un gaz parfait.



PHY 2001

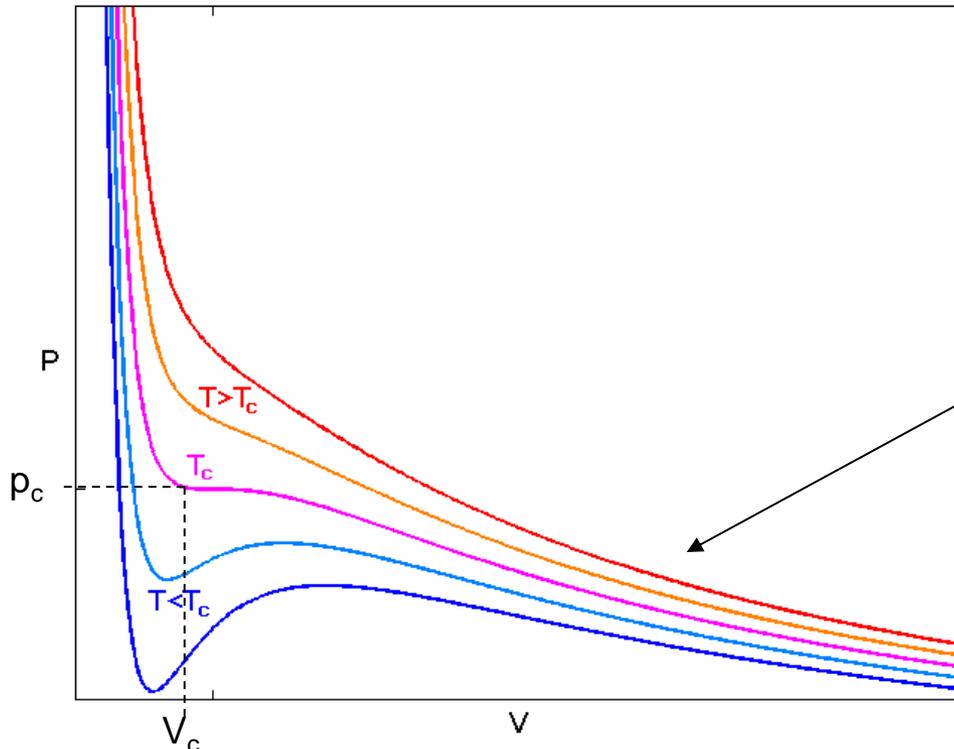
GAZ RÉELS - SUITE

Rappel : Équation de van der Waals

- L'équation de van der Waals modifie la loi des gaz parfaits prenant compte la taille finie des molécules ainsi que les forces de cohésion (attractives) entre celles-ci.
- En plus de décrire le comportement d'un gaz réel plus précisément que le modèle des gaz parfaits, cette équation décrit qualitativement les propriétés de la transition de phase liquide-gaz.
- L'équation de Van der Waals, tout comme l'équation des gaz parfait, décrit un modèle, pas un système réel. Les paramètres (molaires) **a** et **b** dans cette équation sont déterminés pour chaque gaz pour le représenter le mieux possible par l'équation de Van der Waals : ce sont donc des paramètres empiriques dont les valeurs varient d'une substance à l'autre, valeurs que l'on peut trouver aisément en consultant des tables thermodynamiques.
- Il existe d'autres modèles de gaz réel, donnant lieu à d'autres formes d'équation d'état, et contenant aussi des paramètres empiriques du type **a** et **b**. Nous nous limiterons à l'étude de quelques caractéristiques de l'équation de van der Waals

7.3 – Écart aux gaz parfaits

La température critique



Quand le volume est très grand :

$$\left. \begin{array}{l} p + \frac{a}{V_m^2} \cong p \\ V_m - b \cong V_m \end{array} \right\} pV_m = RT$$

Équation des gaz parfait (une mole)

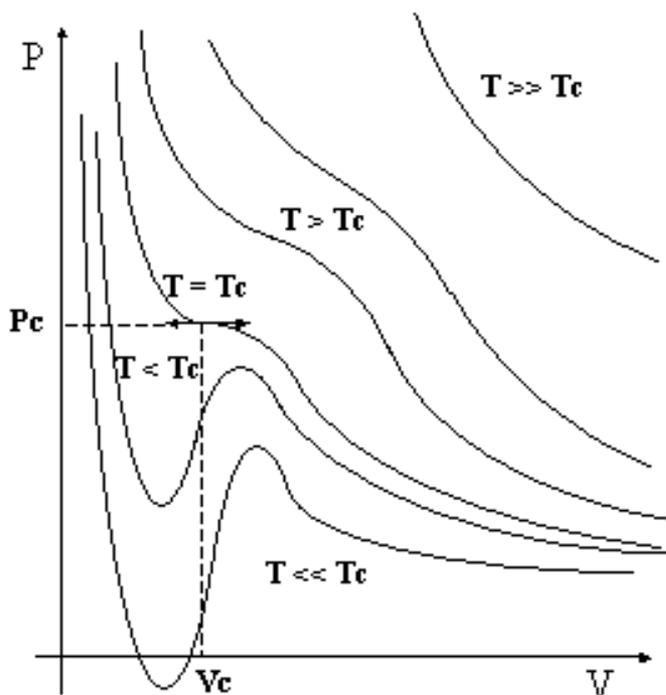
Le long de l'isotherme correspond à $T = T_c$, il se trouve un point d'inflexion dont les coordonnées p_c, V_c alliées à T_c définissent les coordonnées du **point critique** du gaz Van der Waals.

7.3 – Écart aux gaz parfaits

Le point critique

Le **point critique** joue un rôle important pour les gaz réels. On peut trouver ses coordonnées à partir de l'équation de van der Waals :

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



$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T \Big|_{T_c, p_c, V_{c,m}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_T \Big|_{T_c, p_c, V_{c,m}} = 0$$

$$-\frac{RT_c}{(V_{c,m} - b)^2} + \frac{2a}{V_{c,m}^3} = 0$$

$$\frac{2RT_c}{(V_{c,m} - b)^3} - \frac{6a}{V_{c,m}^4} = 0$$

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

$$\left. \begin{aligned} V_{c,m} &= 3b \\ RT_c &= 8a/(27b) \\ p_c &= a/(27b^2) \end{aligned} \right\}$$

Les coordonnées du point critique dépendent du gaz et sont fonction des forces d'attraction (a, pression de cohésion,) et de répulsion (b, covolume,)

7.3 – Écart aux gaz parfaits

Le point critique

On trouve les coordonnées du point critique (température, volume et pression au point critique) d'une substance dans les tables thermodynamiques. Elles sont obtenues expérimentalement

TABLE A-1

Molar mass, gas constant, and critical-point properties

Substance	Formula	Molar mass, <i>M</i> kg/kmol	Gas constant, <i>R</i> kJ/kg · K*	Critical-point properties		
				Temperature, K	Pressure, MPa	Volume, m ³ /kmol
Air	—	28.97	0.2870	132.5	3.77	0.0883
Ammonia	NH ₃	17.03	0.4882	405.5	11.28	0.0724
Argon	Ar	39.948	0.2081	151	4.86	0.0749
Benzene	C ₆ H ₆	78.115	0.1064	562	4.92	0.2603
Bromine	Br ₂	159.808	0.0520	584	10.34	0.1355
n-Butane	C ₄ H ₁₀	58.124	0.1430	425.2	3.80	0.2547
Carbon dioxide	CO ₂	44.01	0.1889	304.2	7.39	0.0943
Carbon monoxide	CO	28.011	0.2968	133	3.50	0.0930
Carbon tetrachloride	CCl ₄	153.82	0.05405	556.4	4.56	0.2759
Chlorine	Cl ₂	70.906	0.1173	417	7.71	0.1242
Chloroform	CHCl ₃	119.38	0.06964	536.6	5.47	0.2403
Dichlorodifluoromethane (R-12)	CCl ₂ F ₂	120.91	0.06876	384.7	4.01	0.2179
Dichloro-fluoromethane (R-21)	CHCl ₂ F	102.92	0.08078	451.7	5.17	0.1973
Ethane	C ₂ H ₆	30.070	0.2765	305.5	4.48	0.1480
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.1805	516	6.38	0.1673
Ethylene	C ₂ H ₄	28.054	0.2964	282.4	5.12	0.1242
Helium	He	4.003	2.0769	5.3	0.23	0.0578
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	86.179	0.09647	507.9	3.03	0.3677
Hydrogen (normal)	H ₂	2.016	4.1240	33.3	1.30	0.0649
Krypton	Kr	83.80	0.09921	209.4	5.50	0.0924
Methane	CH ₄	16.043	0.5182	191.1	4.64	0.0993
Methyl alcohol	CH ₃ OH	32.042	0.2595	513.2	7.95	0.1180
Methyl chloride	CH ₂ Cl	50.488	0.1647	416.3	6.68	0.1430
Neon	Ne	20.183	0.4119	44.5	2.73	0.0417
Nitrogen	N ₂	28.013	0.2968	126.2	3.39	0.0899
Nitrous oxide	N ₂ O	44.013	0.1889	309.7	7.27	0.0961
Oxygen	O ₂	31.999	0.2598	154.8	5.08	0.0780
Propane	C ₃ H ₈	44.097	0.1885	370	4.26	0.1998
Propylene	C ₃ H ₆	42.081	0.1976	365	4.62	0.1810
Sulfur dioxide	SO ₂	64.063	0.1298	430.7	7.88	0.1217
Tetrafluoroethane (R-134a)	CF ₃ CH ₂ F	102.03	0.08149	374.2	4.059	0.1993
Trichloro-fluoromethane (R-11)	CCl ₃ F	137.37	0.06052	471.2	4.38	0.2478
Water	H ₂ O	18.015	0.4615	647.1	22.06	0.0560
Xenon	Xe	131.30	0.06332	289.8	5.88	0.1186

*The unit kJ/kg · K is equivalent to kPa · m³/kg · K. The gas constant is calculated from $R = R_u/M$, where $R_u = 8.31447$ kJ/kmol · K and M is the molar mass.

Source: K. A. Kobe and H. E. Lynn, Jr., *Chemical Review* 52 (1953), pp. 117–236, and ASHRAE, *Handbook of Fundamentals* (Atlanta, GA: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., 1993), pp. 16.4 and 35.1.

7.3 – L'écart aux gaz parfaits

Facteur de compressibilité critique d'un gaz de van der Waals

La détermination du facteur de **compressibilité critique** d'un gaz de van der Waals nous réserve une agréable surprise

$$\left. \begin{array}{l} V_{c,m} = 3b \\ RT_c = 8a/27b \\ p_c = a/27b^2 \end{array} \right\} \Rightarrow Z_c = \frac{p_c V_{c,m}}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375$$

Pour n'importe quel gaz dont le comportement à l'état d'équilibre thermodynamique est bien décrit par l'équation de van der Waals (on l'appelle un gaz de van der Waals), le coefficient de compressibilité critique est constant. Est-ce vrai pour tous les gaz?



Pour un gaz parfait le facteur de compressibilité à n'importe quelle température (un gaz parfait n'a pas de température critique...) est aussi le même pour tous les gaz qui se comportent comme des gaz parfaits. Quelle est sa valeur?

7.3 – L'écart aux gaz parfaits

Facteurs de compressibilité critique

La théorie

Gaz van der Waals = 0,375

Les mesures (la vraie vie...)

Hydrogène (H₂) = 0.303

Azote (N₂) = 0,292

Oxygène (O₂) = 0,288

Dioxyde de carbone

(CO₂) = 0,274

Méthane (CH₄) = 0,286

Eau (H₂O) = 0.229

Hydrogène (H₂) = 0,303

En règle générale, le facteur de compressibilité critique vaut entre 0,2 et 0,3

La déviation observée montre le caractère approché de l'équation de van der Waals. Elle n'est pas universelle.

TABLE 7.2 Critical Constants of Selected Substances

Substance	Formula	T_c (K)	P_c (bar)	$10^3 V_c$ (L)	$z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$
Ammonia	NH ₃	405.40	113.53	72.47	0.244
Argon	Ar	150.86	48.98	74.57	0.291
Benzene	C ₆ H ₆	562.05	48.95	256.00	0.268
Bromine	Br ₂	588.00	103.40	127.00	0.268
Carbon dioxide	CO ₂	304.13	73.75	94.07	0.274
Carbon monoxide	CO	132.91	34.99	93.10	0.295
Ethane	C ₂ H ₆	305.32	48.72	145.50	0.279
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	513.92	61.37	168.00	0.241
Ethene	C ₂ H ₄	282.34	50.41	131.1	0.281
Ethyne	C ₂ H ₂	308.30	61.38	112.20	0.269
Fluorine	F ₂	144.30	51.72	66.20	0.285
Hydrogen	H ₂	32.98	12.93	64.20	0.303
Methane	CH ₄	190.56	45.99	98.60	0.286
Methanol	CH ₃ OH	512.50	80.84	117.00	0.221
Nitrogen	N ₂	126.20	33.98	90.10	0.292
Oxygen	O ₂	154.58	50.43	73.37	0.288
Pentane	C ₅ H ₁₂	469.70	33.70	311.00	0.268
Propane	C ₃ H ₈	369.83	42.48	200.00	0.276
Pyridine	C ₅ H ₅ N	620.00	56.70	243.00	0.267
Tetrachloromethane	CCl ₄	556.60	45.16	276.00	0.269
Water	H ₂ O	647.14	220.64	55.95	0.229
Xenon	Xe	289.74	58.40	118.00	0.286

Pourquoi on appelle ce point de critique?

Que se passe-t-il quand la pression et la température d'un gaz sont supérieures au point critique?

Et quand elles sont inférieures?

POINT CRITIQUE

7.3 – Écart aux gaz parfaits

Propriétés des fluides supercritiques

Lorsque le corps pur est soumis à une pression et une température supérieures à celles de son point critique, ce corps pur est en phase dite "**supercritique**". On l'appelle **fluide supercritique**. Son comportement est intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux .

Dans cette phase le fluide a :

- une masse volumique élevée comme celle des liquides,
- un coefficient de diffusivité intermédiaire entre celui des liquides et des gaz
- une faible viscosité (comme celles des gaz)

Les propriétés des fluides supercritiques sont utilisées en plusieurs secteurs de l'économie:

- Agroalimentaire
- Pharmaceutique
- Parfumerie
- ...

7.3 – Écart aux gaz parfaits

Propriétés des fluides supercritiques

Un des fluides le plus utilisé dans sa phase supercritique est le CO_2 . Grâce à son pouvoir de diffusion exceptionnel, le CO_2 supercritique va chercher les principes actifs des plantes au plus profond des cellules végétales et permet d'extraire de nombreuses substances utiles que ne sont pas solubles dans l'eau ou l'alcool.

Le CO_2 supercritique : le solvant «bio»

- Non toxique, non polluant, bon marché
- Point critique : 31 °C; 73,8 bar
- Forte variation du pouvoir solvant avec la température et la pression
- Utilisé, entre autres, pour extraire la caféine des grains de café, du thé, du cacao, ...



Quelle est l'état des fluides dans notre planète?

- Sous-critiques ou supercritiques?

ET EN SCIENCES DE LA TERRE?

7.3 – Écart aux gaz parfaits

État de l'air atmosphérique. Gaz parfait...

Air sec :

Température critique $\sim -140,6\text{ }^{\circ}\text{C}$,

Pression critique $\sim 3\,771\text{ kPa}$

Conditions les plus froides dans
l'atmosphériques : $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Conditions les plus chaudes dans
l'atmosphériques : $57\text{ }^{\circ}\text{C}$

Vapeur d'eau :

Température critique : $374,15\text{ }^{\circ}\text{C}$,

Pression critique : $22\,000\text{ kPa}$

Pression de vapeur saturante à $60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 20\text{ kPa}$



Les conditions de pression et température dans le système Terre sont très éloignées de la température critique de l'air sec, $T > T_c$. Il n'est pas à l'état supercritique, $p \ll p_c$. Le comportement de l'air atmosphérique est assez bien représenté par l'équation des gaz parfait dans notre planète quand la pression de la vapeur n'est pas trop élevée, ce qui est souvent le cas dans l'atmosphère. Par exemple, à la surface la pression atmosphérique est de l'ordre de $p = 100\text{ kPa}$ et la pression de vapeur maximale $\sim 20\text{ kPa}$.

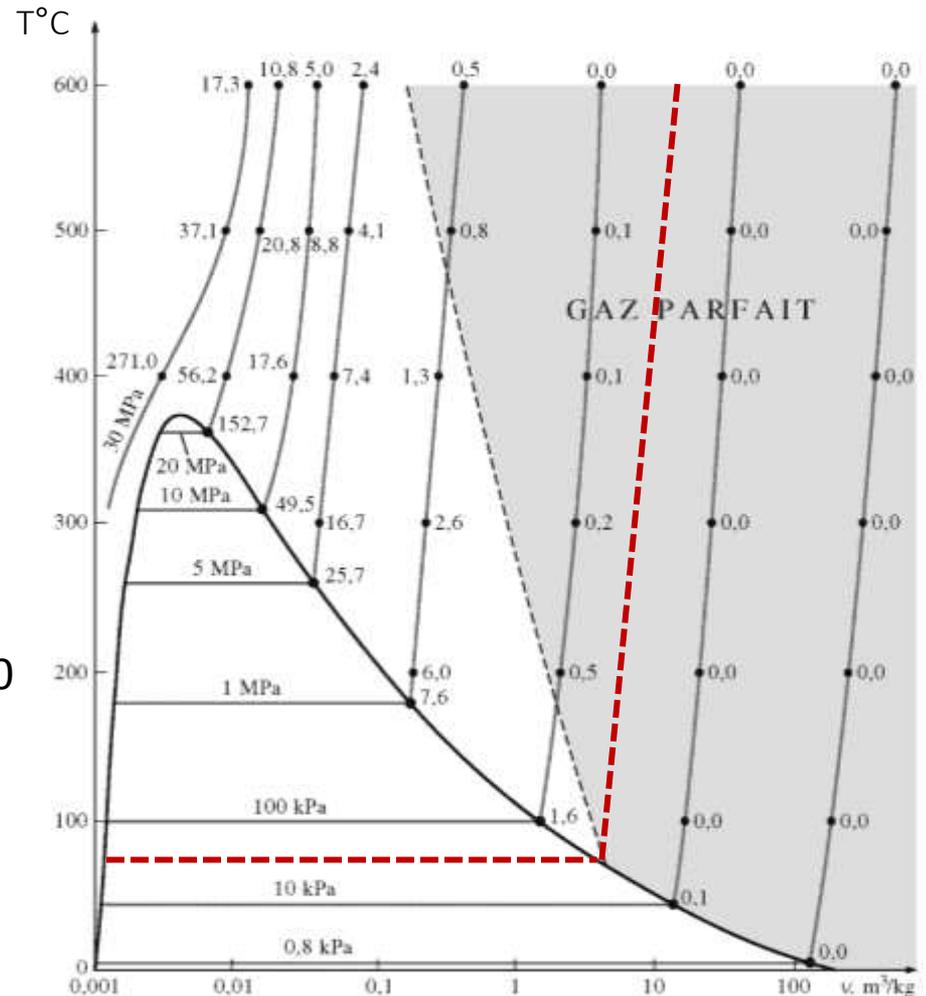
7.3 – Écart aux gaz parfaits

La vapeur d'eau. Les conditions où il peut être considéré comme un gaz parfait

La figure ci-contre montre, entre autres, le pourcentage d'écart entre les volumes massiques de la vapeur tirés des tables thermodynamiques (expérimentales) et calculés avec l'équation des gaz parfaits.

$$100 \times \frac{(v_{\text{table}} - v_{\text{gaz parfait}})}{v_{\text{table}}}$$

Pour des **pressions de vapeur** inférieures à 50 kPa, la vapeur d'eau peut être considérée comme un gaz parfait (région grise). Cependant l'écart grandi au voisinage de la courbe de saturation.



7.3 – Écart aux gaz parfaits

Y-a-t-il de fluides supercritiques dans la nature?

Température et pression critiques de l'air : $-140,6\text{ °C}$, $3\,771\text{ kPa}$

Le comportement de l'air peut s'éloigner du comportement idéal quand les pressions sont très élevées, par exemple, à l'intérieur de la planète où la température et la pression sont très élevées (de l'ordre des GPa), ou dans les volcans océaniques où la pression est très élevée : de l'ordre des milliers de kPa. Le long des frontières des plaques tectoniques qui divergent les conditions sont supercritiques.



Lave en coussins : Dorsale Hawaii

<https://www.youtube.com/watch?v=5yDIGXz3CwE>

On trouve des atmosphères planétaires supercritiques. Venus est un exemple : la température et la pression à la surface sont respectivement 740 K (soit environ 470 °C) et 93 bar . L'atmosphère est constituée de $96,6\%$ de CO_2 et $3,5\%$ de N_2

CO_2 :

Température critique = $31,3\text{ °C}$

Pression critique = 73 bar

7.3 – Écart aux gaz parfaits

Point critique dans un diagramme de phases

Le **point critique** d'un corps pur est le point du diagramme température-pression où s'arrête la courbe d'équilibre liquide-gaz. Le long de cette courbe (qui part du point triple solide-liquide-gaz), la différence de masse volumique entre liquide et gaz, $\rho_l - \rho_g$, diminue jusqu'à s'annuler au point critique.

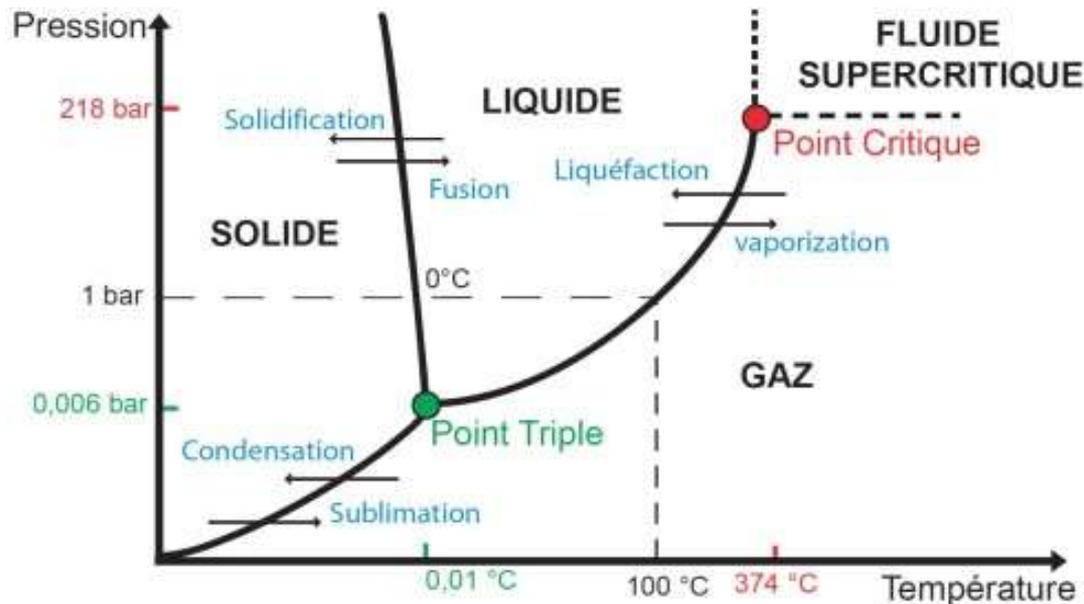


Diagramme de phases e l'eau

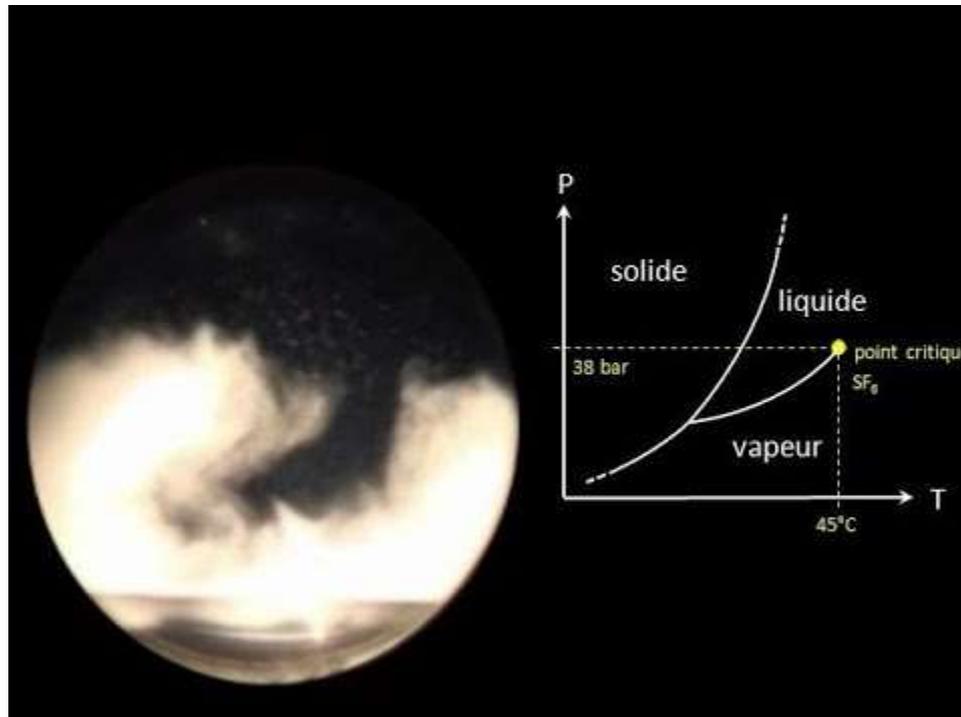
Source : <http://lasciencepourtous.cafe-sciences.org/articles/tag/superfluide/>

7.3 – Écart aux gaz parfaits

Observation expérimental du comportement du hexafluorure de soufre au voisinage de son point critique

L'**hexafluorure de soufre** est un composé chimique de soufre et de fluor, de formule chimique SF_6 . C'est un gaz inerte, sans odeur, incolore.

Point critique : 37,6 bar; 45,55 °C



<https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdC2E>

Que ce passe-t-il au point critique?

- L'équation d'état $pV = nRT$ s'applique à tous les gaz parfaits.
- Les équation d'état des gaz réels ont des paramètres qui sont différentes pour chaque gaz.

**SOS! PEUT-ON AVOIR UNE SEULE
ÉQUATION POUR LES GAZ RÉELS?**

7.3 – L'écart aux gaz parfaits

Peut-on avoir une seule équation pour tous les gaz réels? Variables réduites et équation réduite de Van der Waals

Les valeurs de a et b sont différents pour chaque gaz.

L'équation de VAN DER WAALS change donc avec le gaz. Ces constantes sont déterminées par le point critique du gaz :

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

$$V_{c,m} = 3b; RT_c = 8a/27b; p_c = a/27b^2$$

En remplaçant les variables p , T et V par les variables normalisées ou réduites

$$p_r = \frac{p}{p_c}, v_r = \frac{V}{V_c}, T_r = \frac{T}{T_c}, \text{ l'équation de VAN DER WAALS devient :}$$

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

Les constantes a et b , qui différencient les gaz sont disparues de l'équation normalisée ou réduite

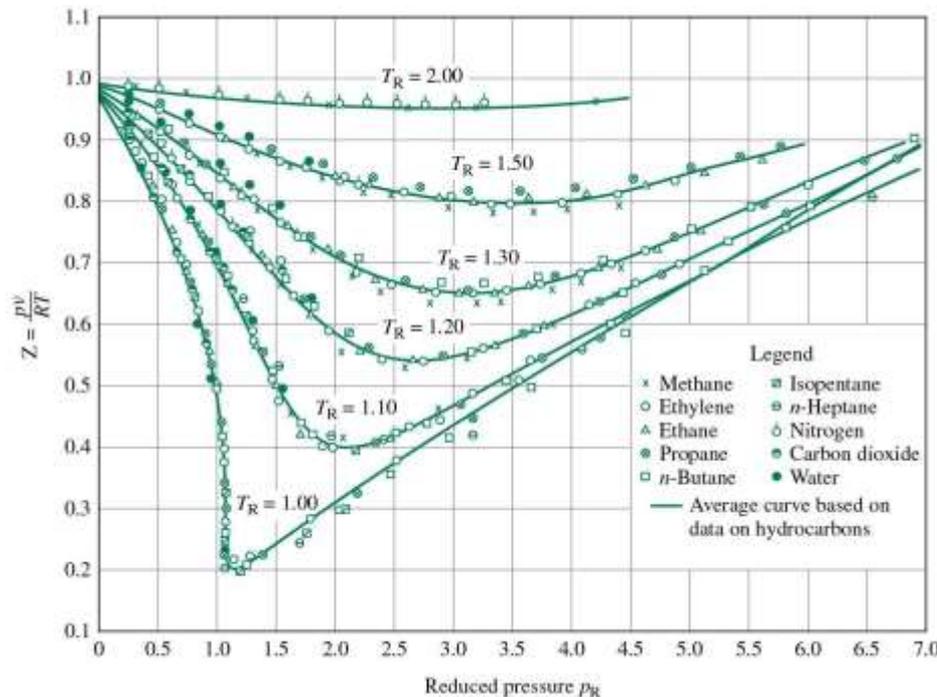
Tous les gaz de van der Waals ont la même équation d'état réduite

7.3 – L'écart aux gaz parfaits

Les cartes thermodynamiques : cartes de compressibilité Z

Si la valeur de $Z(p,T)$ est connue pour un gaz, son équation d'état est connue aussi : $pV=nZRT$, ou, pour une mole $pV_m = ZRT$. Mais comment connaître Z? La normalisation des variables de pression et température peut-elle aider ?

Des graphiques de Z en fonction des variables réduite p_r et T_r montrent que la variation de Z en fonction des variables réduites est presque la même pour tous les gaz :

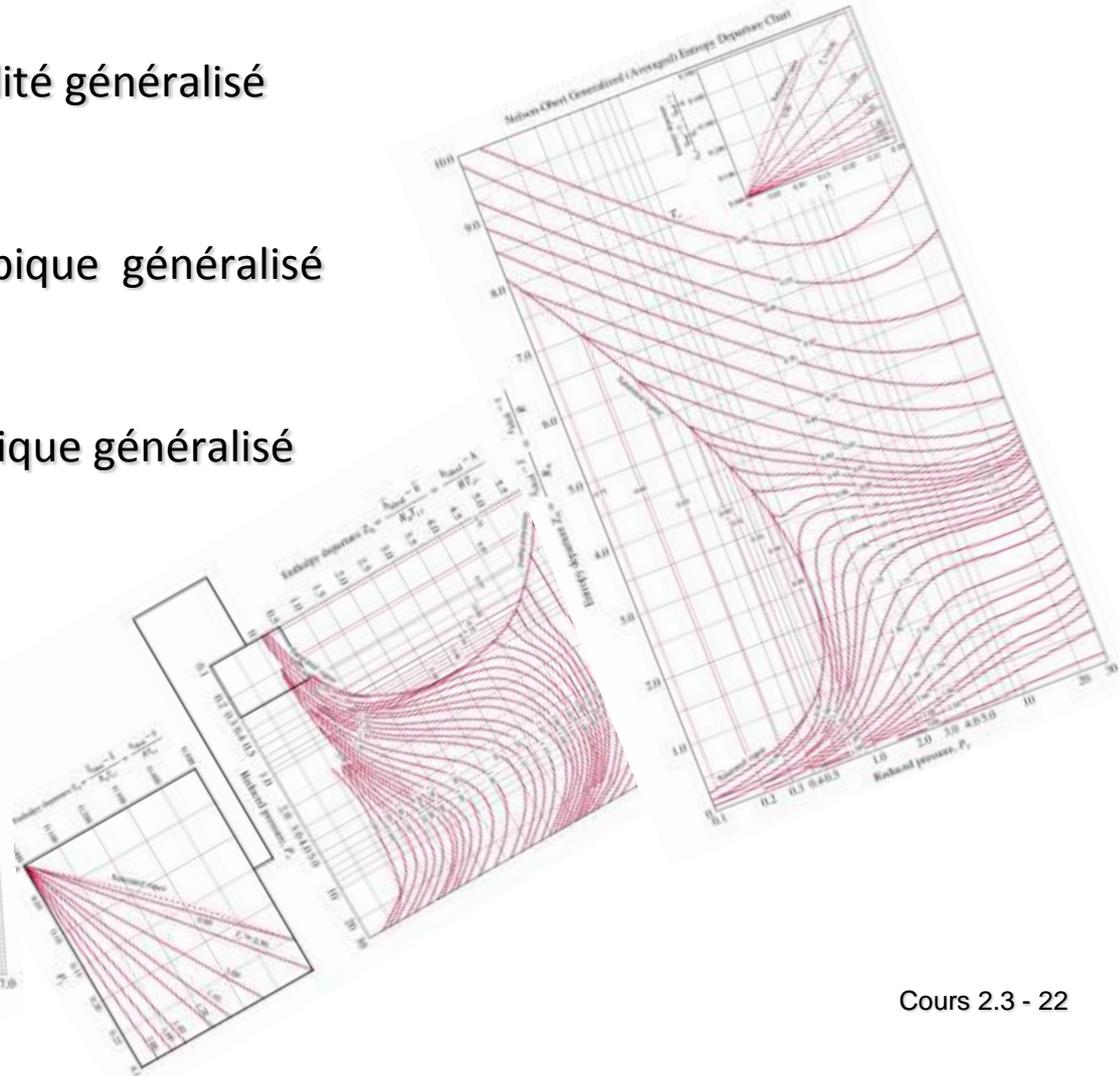
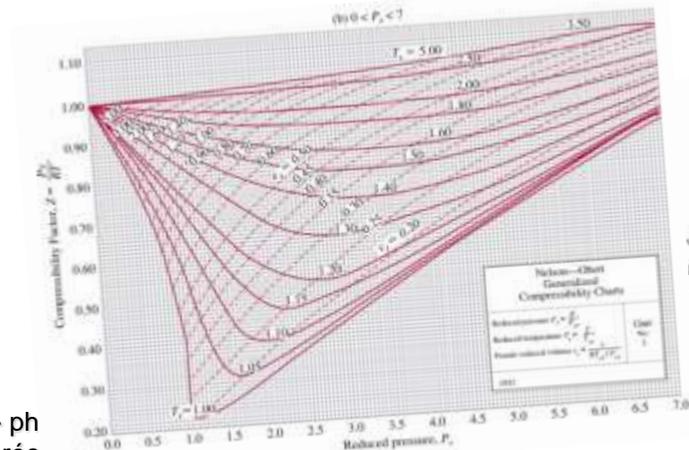


Et les autres propriétés thermodynamiques?

7.4 - Les diagrammes thermodynamiques

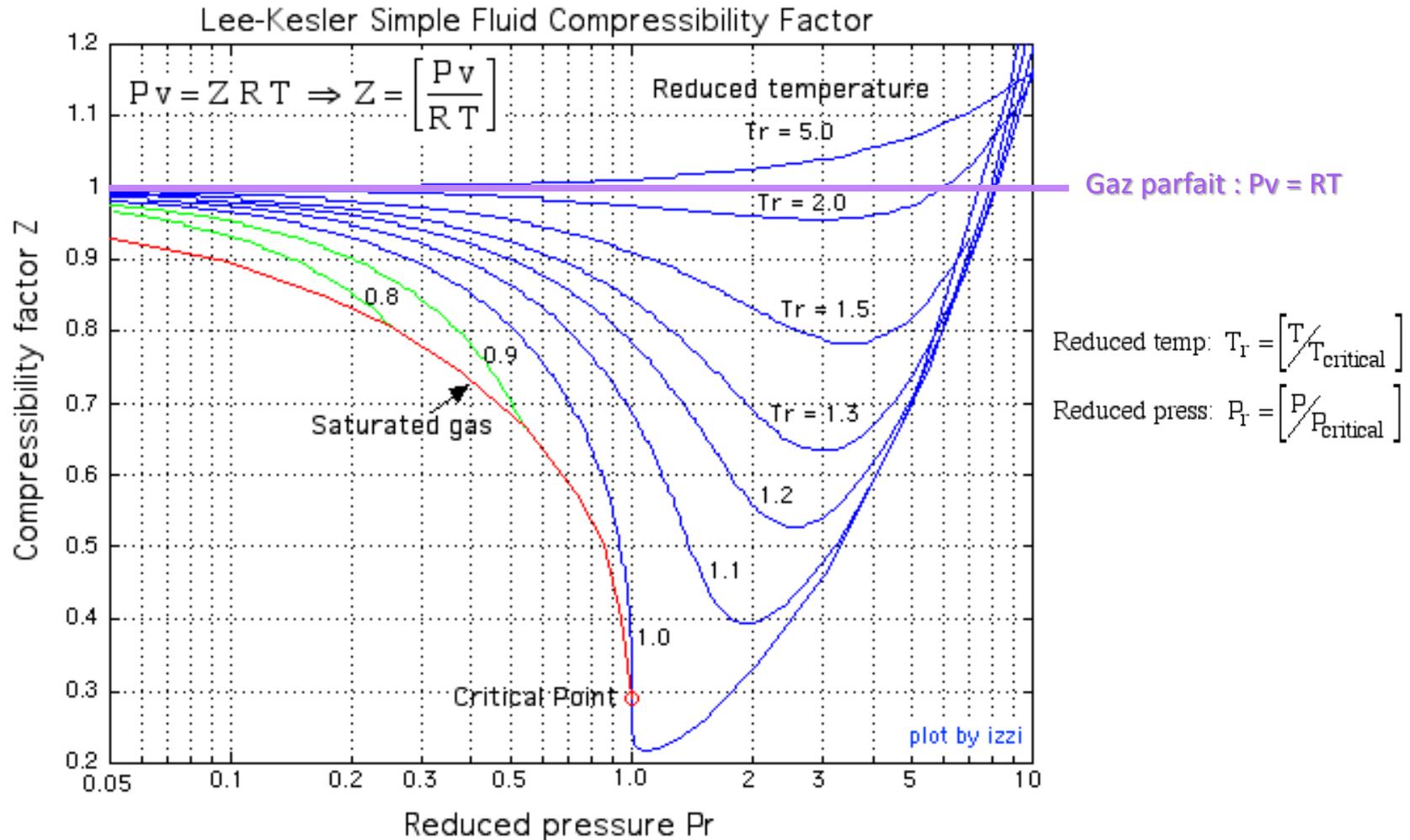
L'expérience montre que l'utilisation des variables d'état normalisées permet l'évaluation de l'écart de comportement entre le gaz réel et le gaz parfait.

- Chartes du facteur de compressibilité généralisé
Équation d'état $pV_m = ZRT$
- Chartes du facteurs d'écart enthalpique généralisé
 $\Delta h_{m,réel} - \Delta h_{m,parfait}$
- Chartes du facteurs d'écart entropique généralisé
 $\Delta S_{m,réel} - \Delta S_{m,parfait}$



Graphique $Z(p_r, T_r)$: charte de compressibilité généralisée

Équation d'état pour 1 mol d'un gaz réel ($p = P$ et $V_m = v$) : $Pv = ZRT$



Exemple 1

17,0 kg de CO₂ sont gardés à haute pression (6,00 MPa) dans un contenant de 100 L. La température est de 30°C. Déterminez l'erreur obtenue dans l'évaluation de la masse si :

- On considère le gaz comme parfait;
- On utilise la charte de compressibilité généralisée.

a) On suppose que le gaz est parfait .

Masse molaire du CO₂ = $M_{CO_2} = 44,0095 \text{ g mol}^{-1}$

$$pV = nRT = \frac{m_{GP}}{M_{CO_2}} RT$$

$$m_{GP} = M_{CO_2} \frac{pV}{RT} = 10,5 \text{ kg}$$

$$\text{erreur absolue} = m - m_{GP} = 6,5 \text{ kg}$$

$$\text{erreur relative} = \frac{m - m_{GP}}{m} \times 100 = 38\%$$

Application 1 (suite)

b) Utilisation de la charte de compressibilité

(1) Chercher dans les tables thermodynamiques la température et la pression critique du CO_2 :

$$T_c = 31,04 \text{ }^\circ\text{C}; p_c = 73,825 \text{ bar}$$

(2) Calculer la température et la pression réduites

$$T_c = 31,04^\circ\text{C}; p_c = 73,825 \text{ bar}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{273,15 + 30}{273,15 + 31,04} \cong 1; \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{60,0 \times 10^5}{73,825 \times 10^5} = 0,81$$

(3) Recourir à la carte de facteur de compressibilité généralisé pour trouver le facteur de compressibilité à la température et pression données

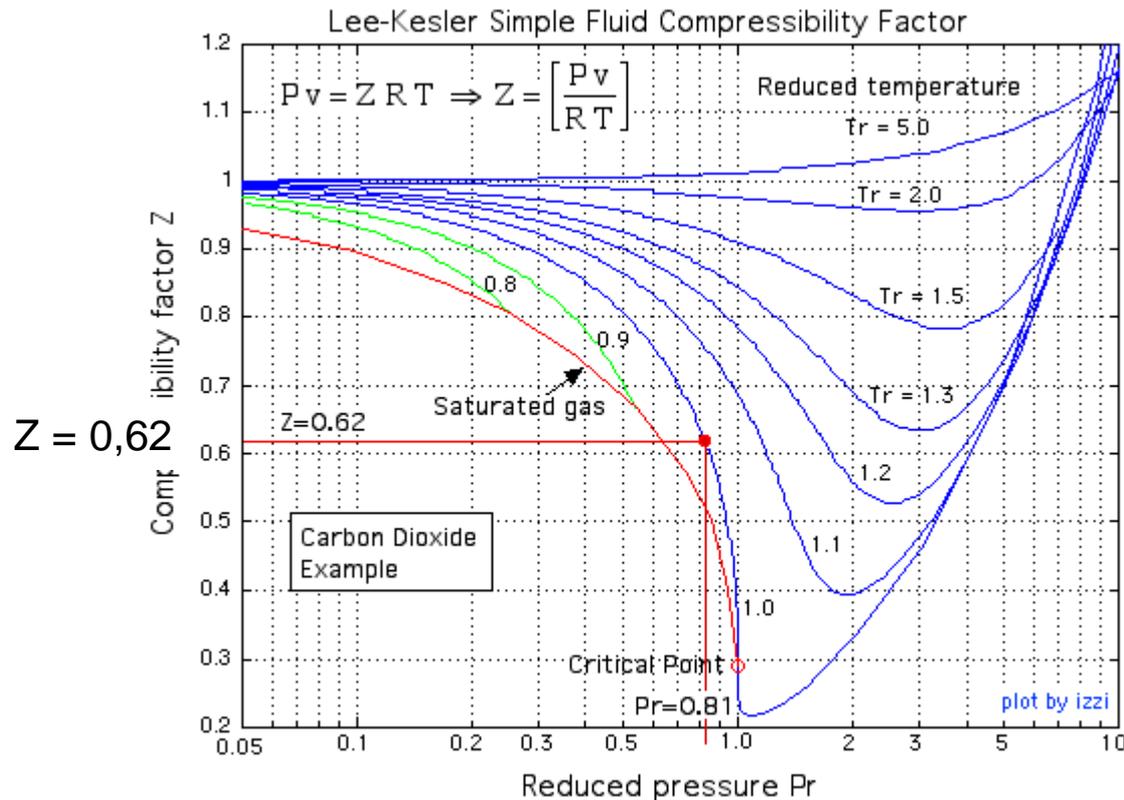
(4) Utiliser l'équation d'état du gaz $pV = nZRT$ pour trouver la masse correspondante

Application 1 (suite)

b) Utilisation de la charte de compressibilité

(3) On détermine Z

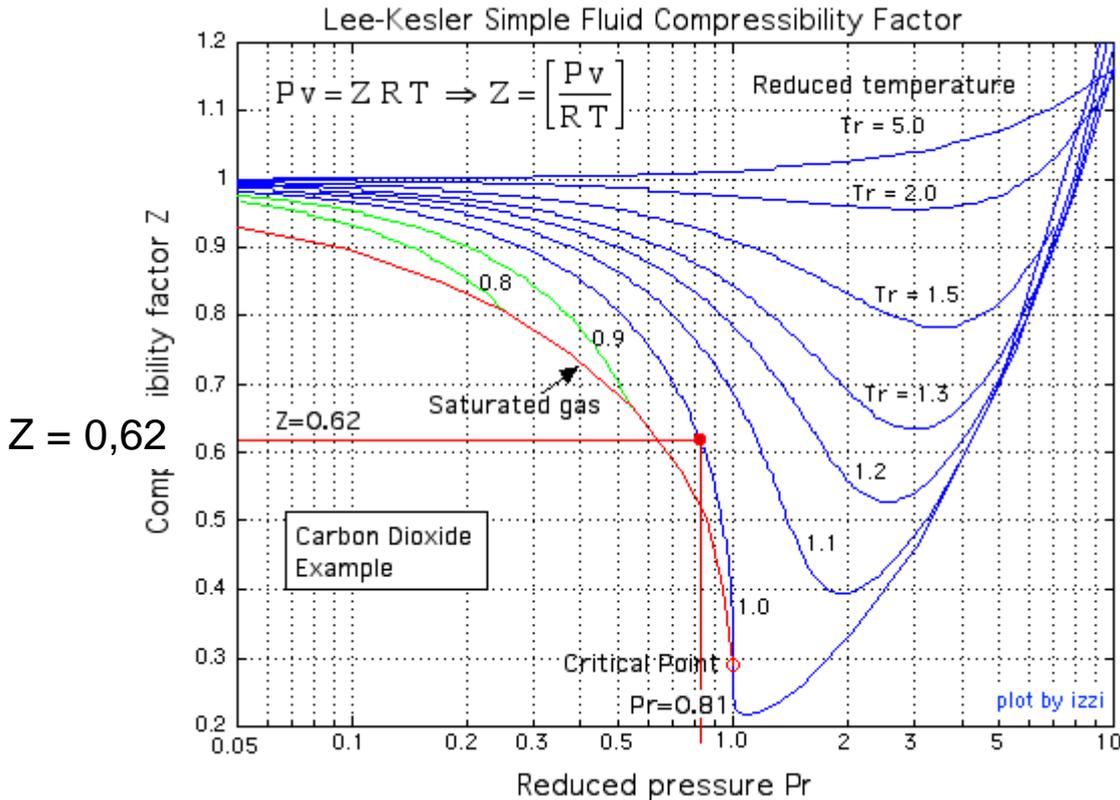
$$T_r \cong 1; \quad p_r = 0,81$$



Application 1 (suite)

b) Utilisation de la charte de compressibilité

(4) En connaissant Z on utilise l'équation d'état $pV = ZnRT$ pour déterminer la masse et l'erreur par rapport à la valeur réelle de la masse $m = 17,0 \text{ kg}$



$$pV = ZnRT = Z \frac{m_Z}{M_{CO_2}} RT$$

$$m_Z = M_{CO_2} \frac{pV}{ZRT} = 16,9 \text{ kg}$$

$$\text{erreur absolue} = m - m_Z \cong 0,1 \text{ kg}$$

$$\text{erreur relative} = \frac{m - m_Z}{m} \times 100 < 1\%$$

7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

Description de l'état thermodynamique d'une substance pure

Comment trouver les autres propriétés du système formé par un gaz réel?

U? H? S?

Système en étude :

- Fermé
- Formé par une substance pure ou son équivalent, par exemple un mélange de gaz
- Le seul travail en jeu est le travail de changement de volume (compressibilité)

L'état de ce système peut être défini par deux variables indépendantes, c'est-à-dire, à partir de la connaissance de ces deux variables, on doit pouvoir déterminer, à l'aide des postulats de la thermodynamique, toutes les autres variables d'état.

Les relations de Maxwell nous aident à obtenir les relations mathématiques qui nous permettent d'évaluer des fonctions thermodynamiques qui ne sont pas facilement mesurables.

7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

Rappel - Équations fondamentales de la thermodynamique et relations de maxwell

Les équations fondamentales de la thermodynamique intègrent les deux lois de la thermodynamique : conservation de l'énergie et augmentation de l'entropie de l'Univers ou, dans le cas réversible, conservation de l'entropie.

Lois de la thermo
(procédés réversibles)

$$dS(T, V) = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

$$dS(T, p) = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$dU(T, V) = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$dH(T, p) = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

Relations de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

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

Capacités calorifiques

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ;$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

L'écart enthalpique

L'enthalpie est une variable d'état que, pour un gaz parfait, ne dépend que de la température. Et pour un gaz réel?

$$dH(T, p) = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

Soit H^* l'enthalpie d'un gaz parfait et H l'enthalpie d'un gaz réel.

La différence ($H^* - H$) est appelée «écart enthalpique» et est due à la variation de l'enthalpie avec la pression à température constante qui est non-nulle dans le cas des gaz réels. Pour un gaz parfait la variation serait nulle.

$$\left(H_m^* - H_m \right)_T = - \left(\int_{p_0}^{p_2} \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right] dp \right)_T \quad V_m = \frac{ZRT}{p}$$

Où $p_0 \ll p_c$ est une pression assez basse pour que le gaz se comporte comme un gaz parfait

7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

L'écart enthalpique

$$(H_m^* - H_m)_T = - \left(\int_{p_1}^{p_2} \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right] dp \right)_T \quad V_m = \frac{ZRT}{p}$$

$$(H_m^* - H_m)_T = - \left(\int_{p_1}^{p_2} \left[\frac{ZRT}{p} - \left(\frac{ZRT}{p} + \frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right) \right] dp \right)$$

$$(H_m^* - H_m)_T = RT^2 \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p}$$

La différence $(H_m^* - H_m)$ est appelée **écart enthalpique molaire** et est due à la variation de l'enthalpie avec la pression à température constante. Cette équation peut être écrite en fonction des variables réduites :

$$T_r = T/T_c ; p_r = p/T_c ; v_r = V/V_c ;$$

ce qui permettra de la généraliser à beaucoup de gaz.

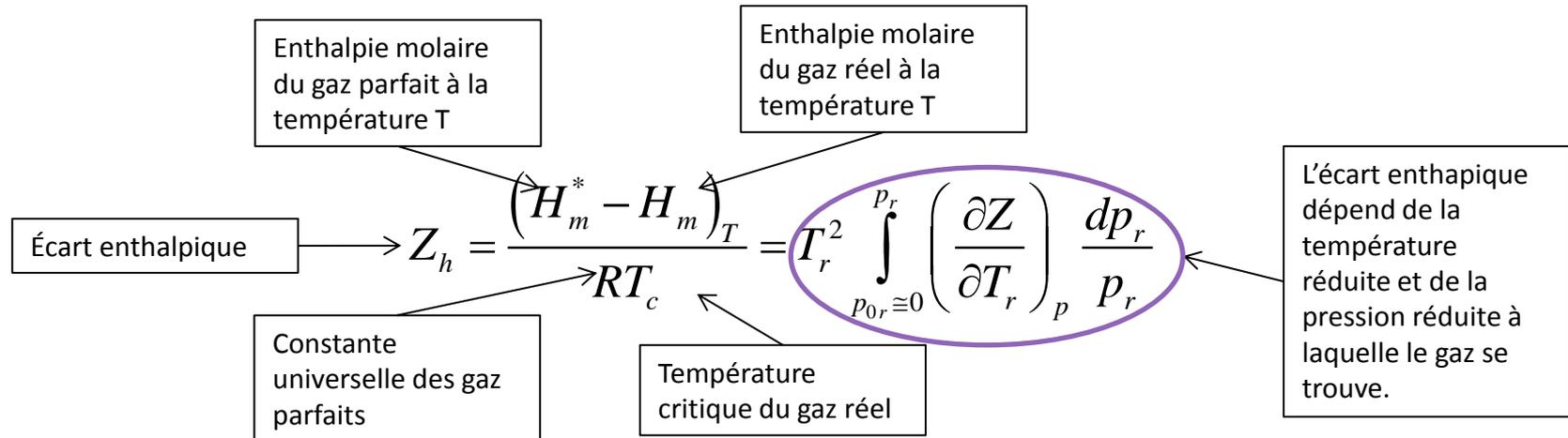
7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

L'écart enthalpique

$$(H_m^* - H_m)_T = RT^2 \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p}$$

$$\left. \begin{aligned} T &= T_r T_c; p = p_r p_c \\ \partial T &= T_c \partial T_r; \frac{dp}{p} = \frac{dp_r}{p_r} \end{aligned} \right\} (H_m^* - H_m)_T = R(T_r T_c)^2 \int_{p_{r1}}^{p_{r2}} \left(\frac{1}{T_c} \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_p \frac{dp_r}{p_r}$$

On définit le **facteur d'écart enthalpique molaire d'un gaz à la température T et à la pression p**, par l'expression :



où $p_0 \ll p_c$ est une pression assez basse pour que le gaz se comporte comme un gaz parfait

7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

L'écart enthalpique

Si on connaît **facteur d'écart enthalpique molaire** à chaque état du gaz (système formé par une substance pure et fermé, son état est complètement défini par sa température et sa pression) on peut déterminer l'écart de comportement du gaz par rapport au gaz parfait

$$\frac{(H_m^* - H_m)_T}{RT_c} = Z_h(T_r, p_r)$$

$$(H_m - H_m^*)_T = -RT_c Z_h$$



Supposons qu'un gaz réel subit un procédé que le fait changer de l'état d'équilibre E1 à l'état d'équilibre E2. Quelle est la variation de son enthalpie?

Écart enthalpique à état d'équilibre E1 : $(H_{1m} - H_{1m}^*)_T = -RT_c Z_{h1} \Rightarrow H_{1m} = H_{1m}^* - RT_c Z_{h1}$

Écart enthalpique à état d'équilibre E2 : $(H_{2m} - H_{2m}^*)_T = -RT_c Z_{h2} \Rightarrow H_{2m} = H_{2m}^* - RT_c Z_{h2}$

La variation de l'enthalpie d'un gaz réel que subit un procédé que le fait changer de l'état d'équilibre E1 à l'état d'équilibre E2 est

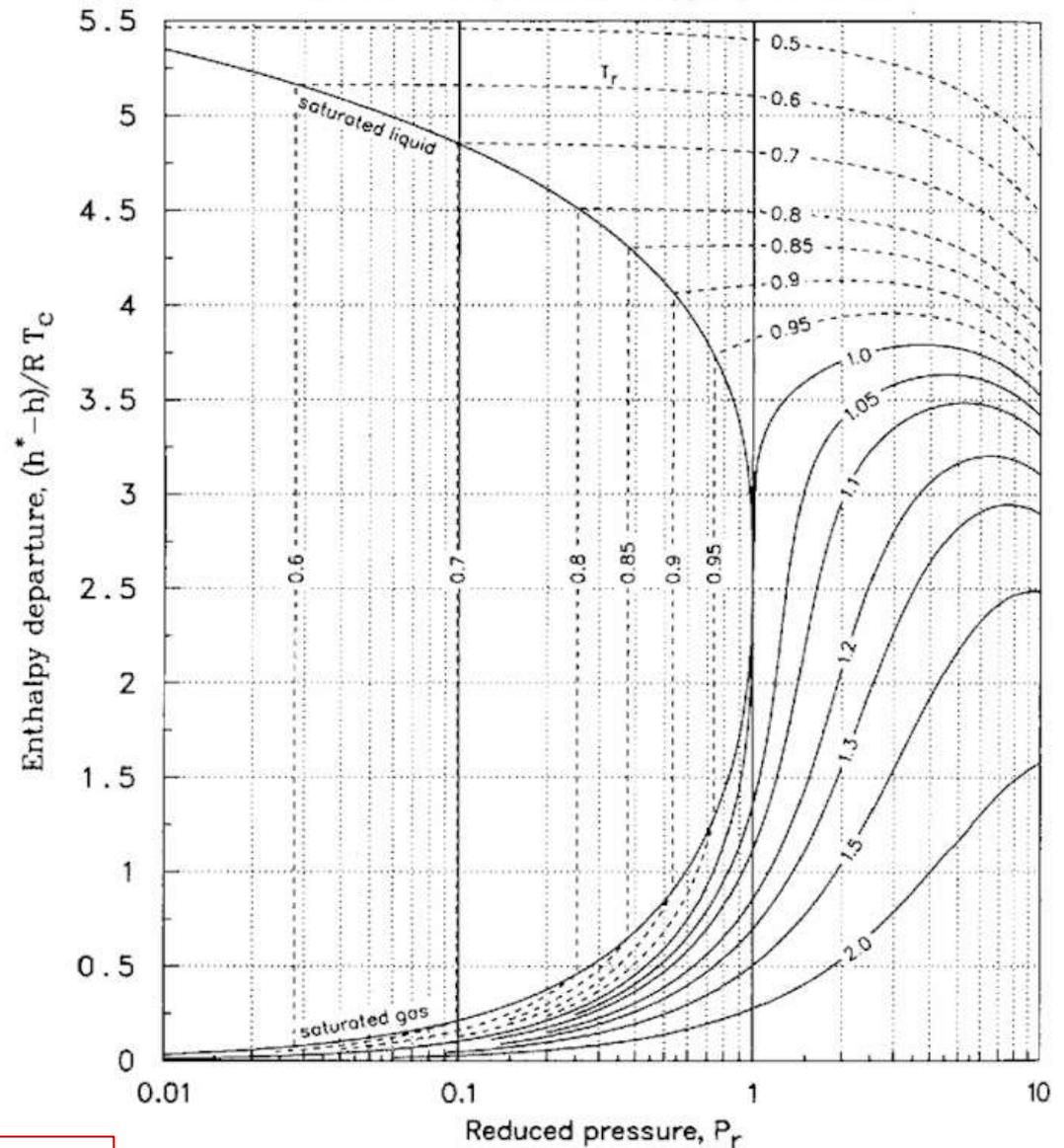
$$H_{2m} - H_{1m} = (H_{2m} - H_{1m})_{GP} - RT_c (Z_{h2} - Z_{h1})$$

7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

Diagramme d'écart enthalpique

Pour déterminer la variation d'enthalpie d'un gaz réel :

- (1) Estimer les valeurs de Z_h à l'état initial (Z_{h1}) et à l'état final (Z_{h2}) à l'aide du diagramme d'écart enthalpique (ci-contre)
- (2) Déterminer par calcul la variation d'enthalpie du gaz parfait.
- (3) La variation d'enthalpie du gaz réel est :



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

Par définition, pour un gaz parfait le terme d'écart (ΔZ_h) est nul.

7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

Exercice 3

Utilisez le diagramme de facteur d'écart enthalpique pour déterminer la variation l'enthalpie de l'ammoniac dans une compression isotherme à la température $T = 446,00 \text{ K}$ où la pression initiale est 1 Pa et la pression finale est $22,6 \text{ Mpa}$.

- 1) On a besoin de connaître les propriétés critiques de l'ammoniac. Page 910 dans le document «Tableaux_Thermodynamiques» : Point critique : $112,8 \text{ bar}$, $132,35 \text{ °C}$
- 2) Calculer les valeurs réduites de la température et de la pression
- 3) Trouver Z_{h1} et Z_{h2} dans la carte d'écart enthalpique
- 4) Calculer $(H_{m2} - H_{m1})_{GP} = ? \text{ J / mol}$
- 5) Calculer la variation d'enthalpie du gaz réel

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

7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

Exercice 3

1) Données

$$p_c = 112,8 \text{ bar}, T_c = 132,35 \text{ °C}$$

$$T_1 = T_2 = 446,00 \text{ K}$$

$$p_1 = 1 \text{ Pa}; p_2 = 22.6 \text{ MPa} = 226 \text{ bar}$$

2) Coordonnées réduites

$$T_{r1} = \frac{T_1}{T_c} = \frac{446}{132,35 + 273,15} = 1,1$$

$$p_{r1} = \frac{1}{112,8 \cdot 10^5} \cong 0$$

$$T_{r2} = \frac{T_2}{T_c} = T_{r1} = 1,1$$

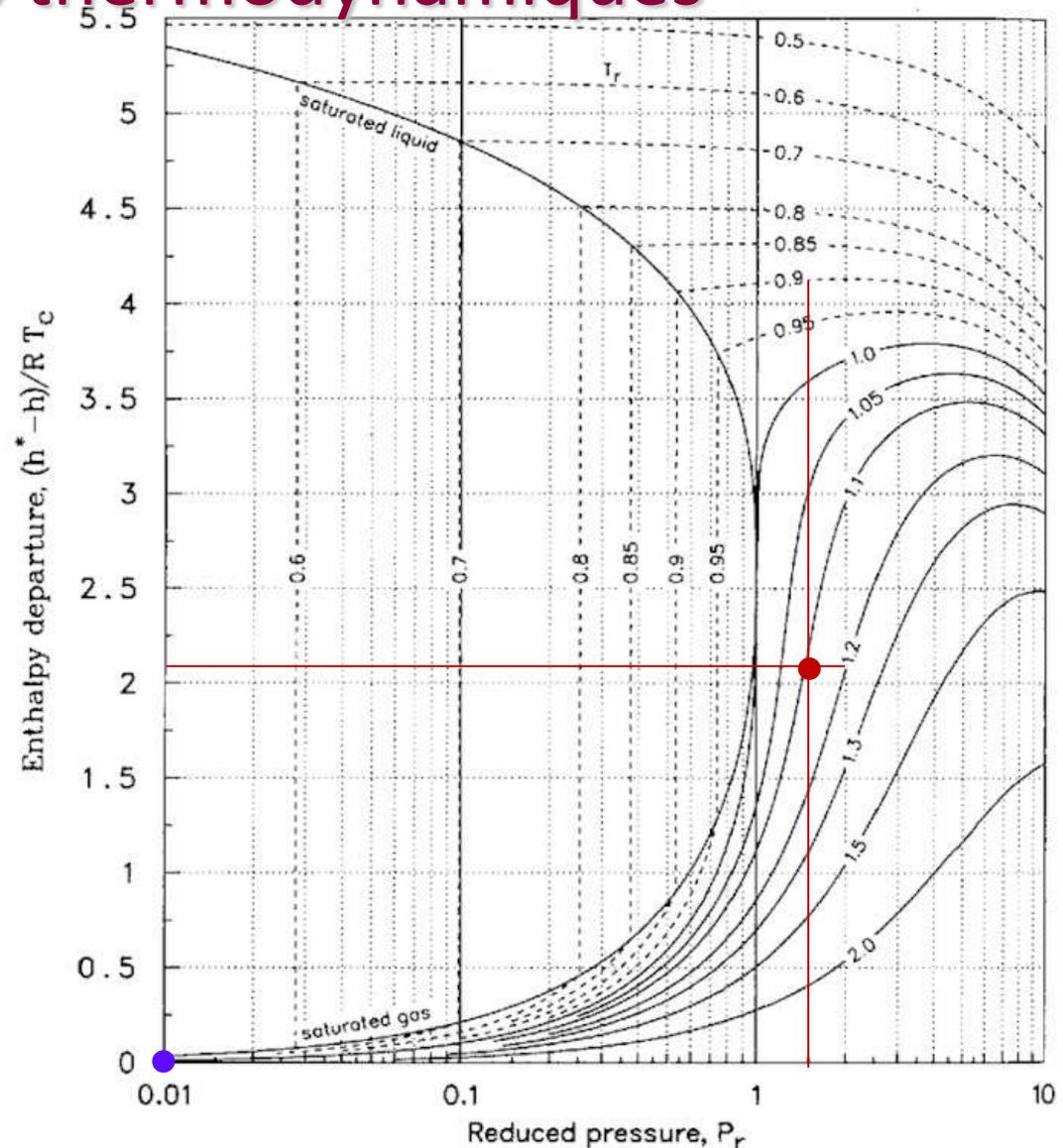
$$p_{r2} = \frac{226}{112,8} = 2,00$$

2) Écart enthalpique, initial et final

$$Z_{h1} = 0 \quad \text{Le point mauve}$$

$$Z_{h2} = 2,10 \quad \text{Le point rouge}$$

EM - phy2001 (40 diapos)
Gaz réels



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

7.4 – Les diagrammes thermodynamiques

Exercice 3

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

$$Z_{h1} = 0$$

$$Z_{h2} = 2,10$$

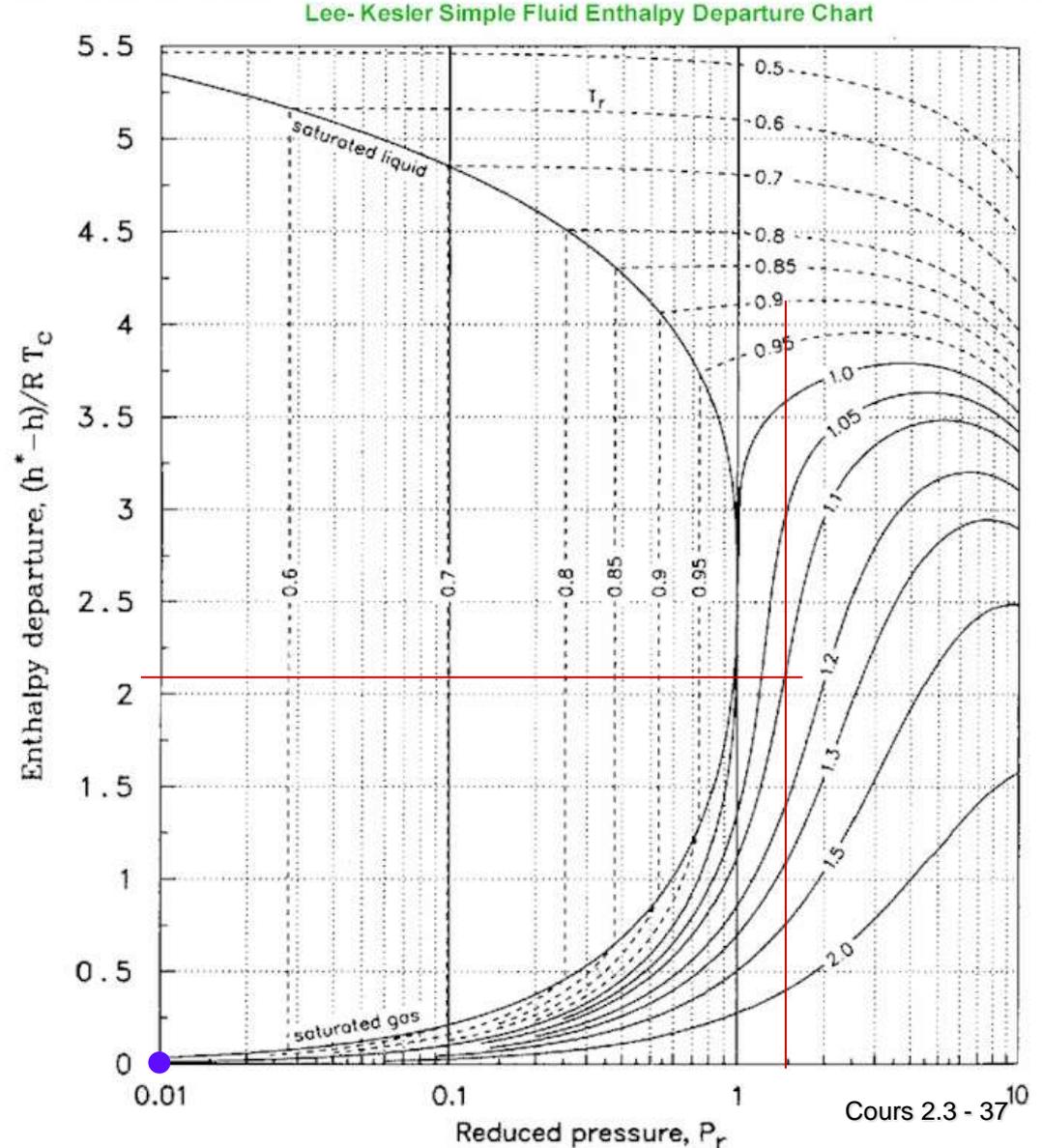
$$T_c = 405,30K$$

$$H_{2m} - H_{1m} = (H_{2m} - H_{1m})_{GP} - 8,314 \times 405,30 \times (2,10 - 0)$$

$$H_{2m} - H_{1m} = 0 - 7,08 \times 10^3 J / mol$$



La variation d'enthalpie du gaz réel dans ce procédé de compression isotherme est de -9,6 kJ/mol. L'écart par rapport au gaz parfait est négatif. Interprétation physique de ce résultat?



Les diagrammes thermodynamiques

La variation de l'énergie interne d'un gaz réel

La variation de l'énergie interne des gaz réels est déterminée à l'aide de la définition de l'enthalpie et de l'équation d'état :

$$H_m = U_m + pV_m$$

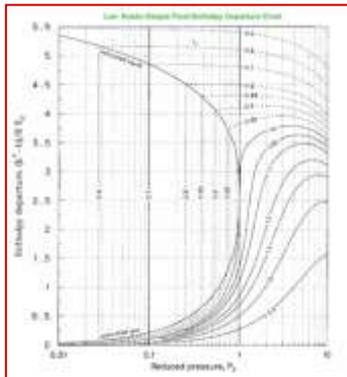
$$pV_m = ZRT$$

$$U_m = H_m - pV_m$$

$$U_{m1} = H_{m1} - RZ_1T_1$$

$$U_{m2} = H_{m2} - RZ_2T_2$$

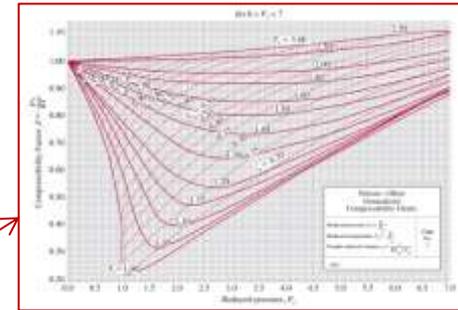
$$\Delta U_m = U_{m2} - U_{m1} = (H_{m2} - H_{m1}) - R(Z_2T_2 - Z_1T_1)$$



$$U_{m2} - U_{m1} = (H_{2m} - H_{1m}) - R(Z_2T_2 - Z_1T_1)$$

Variation d'enthalpie.
Utilisation des chartes
d'écart enthalpique

Facteurs de compressibilité
à l'état initial Z_1 et à l'état
final Z_2 . On les trouve dans
les chartes de Z généralisé



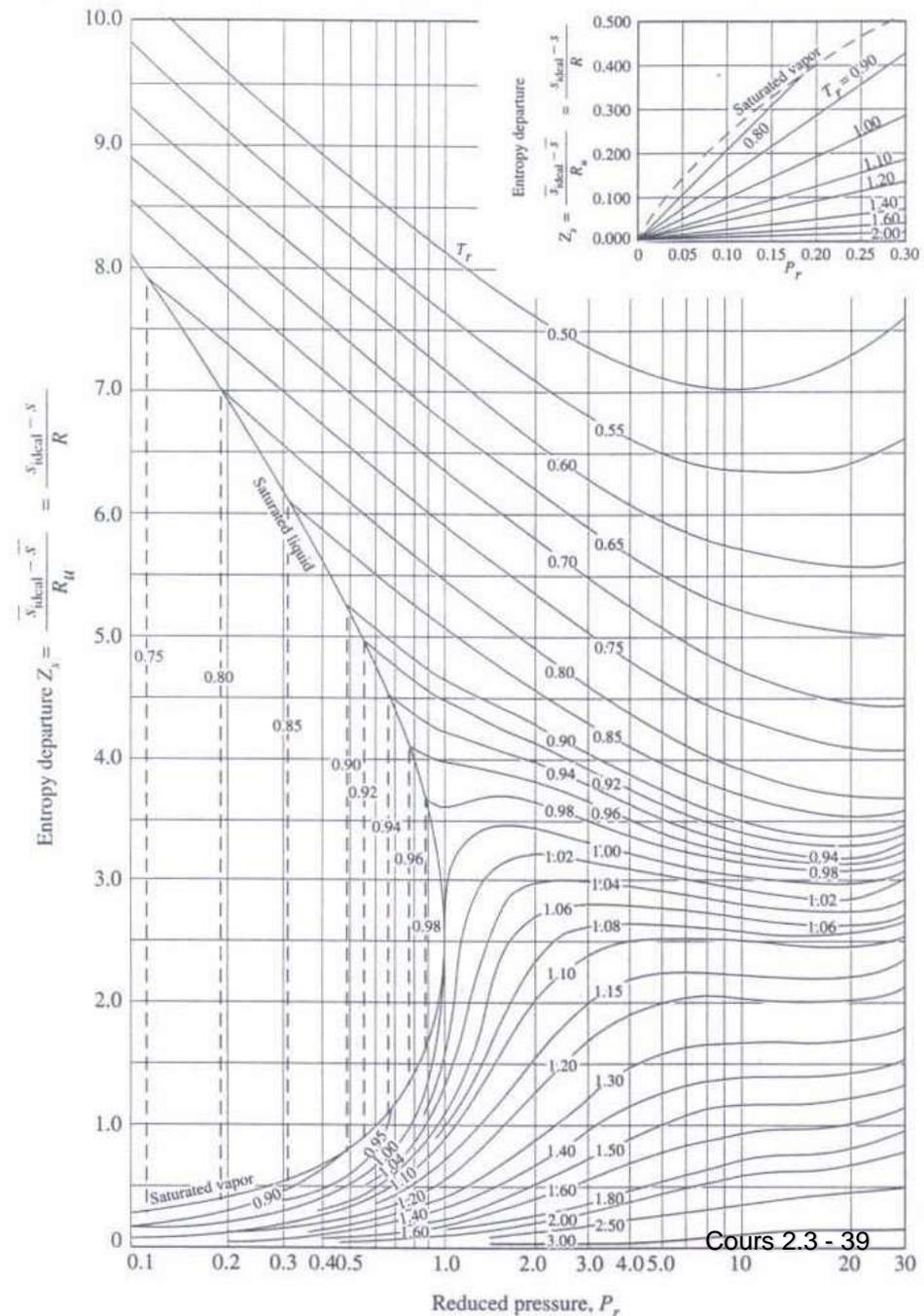
Les diagrammes thermodynamiques

L'écart entropique

On trouve le **facteur d'écart entropique** par un démarche analogue à celle utilisée dans la détermination des écarts entre l'enthalpie d'un gaz réel et d'un gaz parfait .

$$Z_s = \frac{(S_m^* - S_m)_T}{R} = \int_0^{p_r} \left(Z - 1 + T_r \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_p \right) \frac{dp_r}{p_r}$$

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



Résumé : les gaz réels (suite)

- L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz de Van der Waals et des gaz réels en général dépendent de la **température** ET du **volume**.
- Il est possible de normaliser ou exprimer l'équation d'état d'un gaz en fonction de ses variables réduites T_r , p_r et V_r .
- Des diagrammes thermodynamiques «universels» permettent la détermination des écarts du comportement des gaz réels par rapport aux gaz parfaits
- Les variations d'enthalpie, d'énergie interne et d'entropie des gaz réels peuvent être calculés avec précision à l'aide des expressions :

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

$$U_{m2} - U_{m1} = (H_{2m} - H_{1m}) - R(Z_2 T_2 - Z_1 T_1)$$

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

- Le facteur de compressibilité, Z , le facteur d'écart enthalpique, Z_h et le facteur d'écart entropique, Z_s , sont relevés dans leurs diagrammes respectifs.

À venir...

La thermochimie

