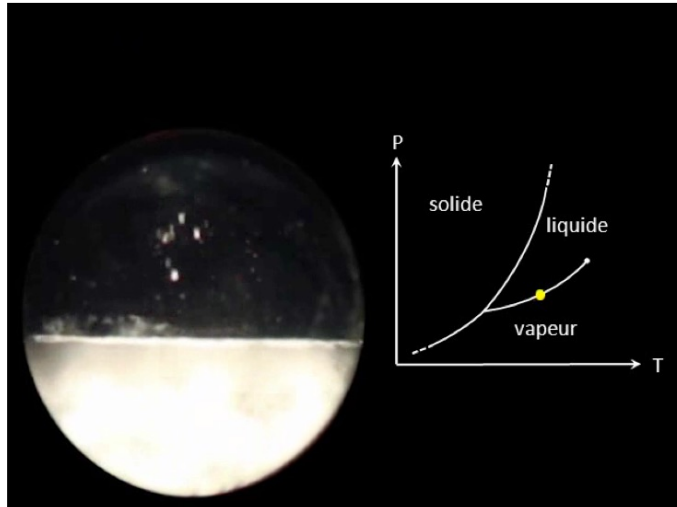
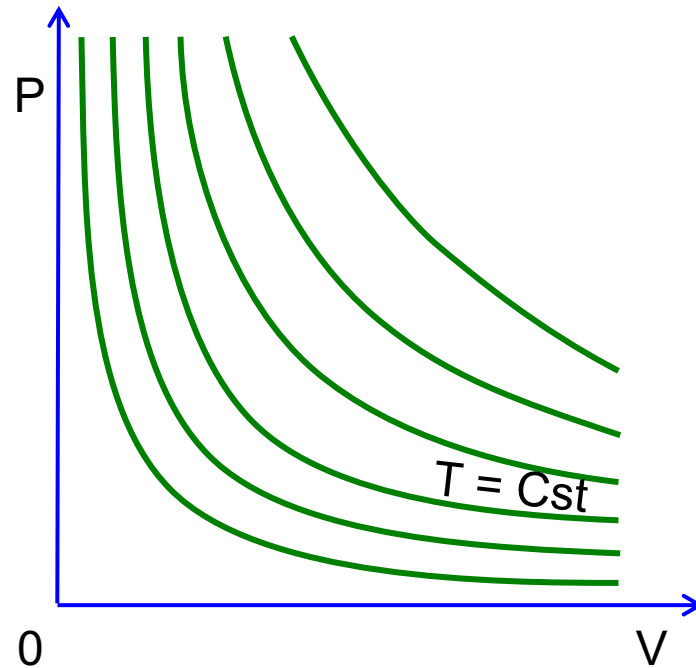


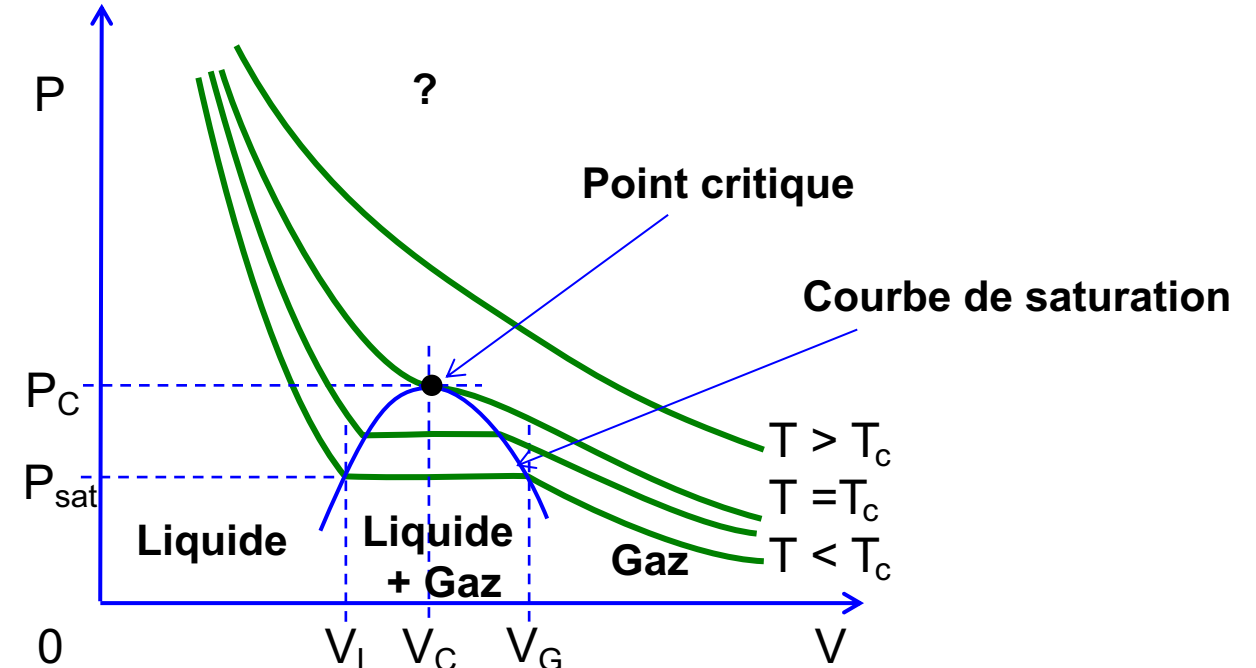
- Fluides réels.
 - Tous les gaz ne sont pas parfaits.
 - Un exemple : le fluide de Van der Waals.



- 1 *Phénoménologie dans des gaz et fluides réels*
- 2 *Un exemple d'équation d'état de fluide réel :
Le gaz de Van der Waals*

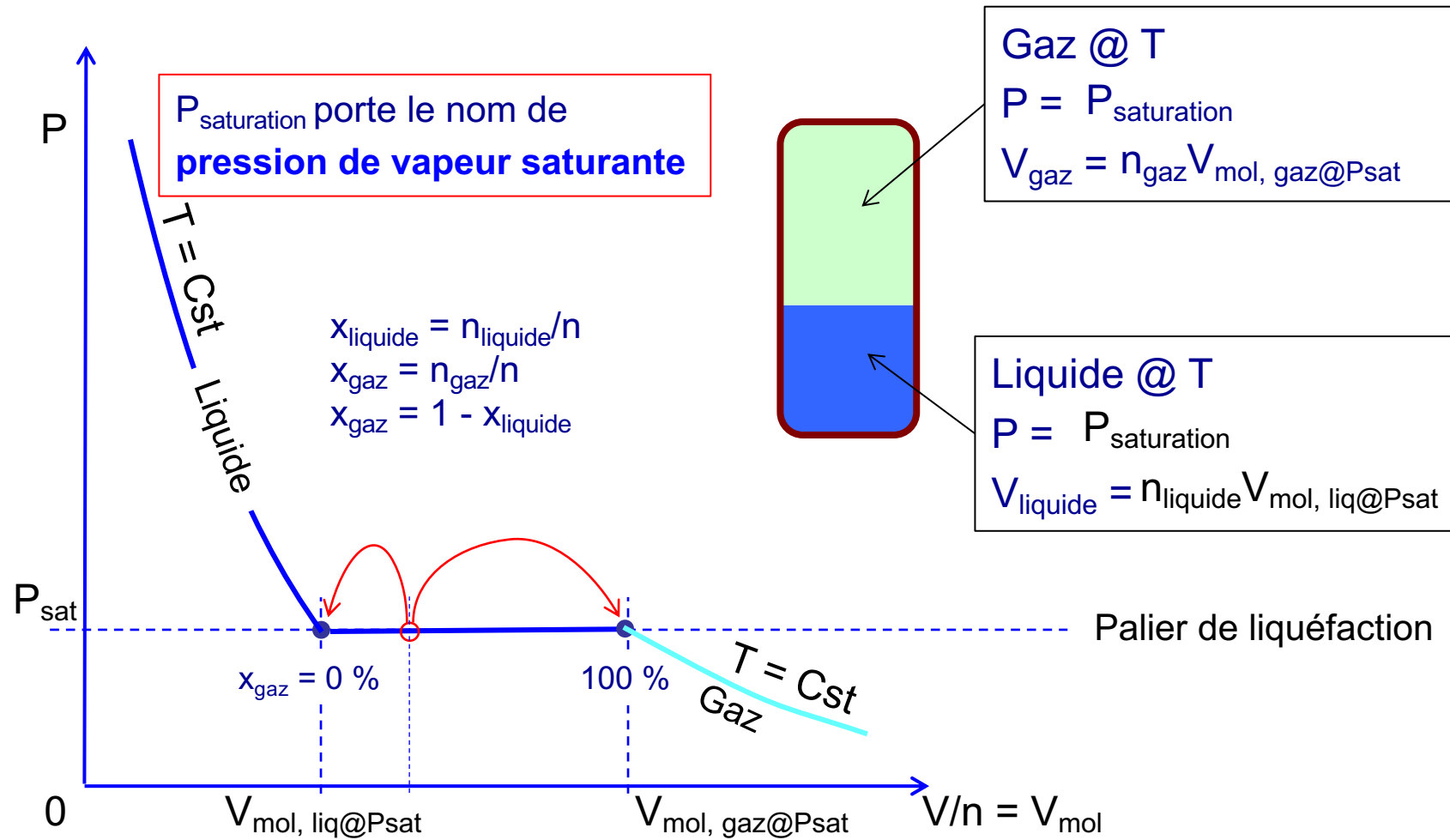


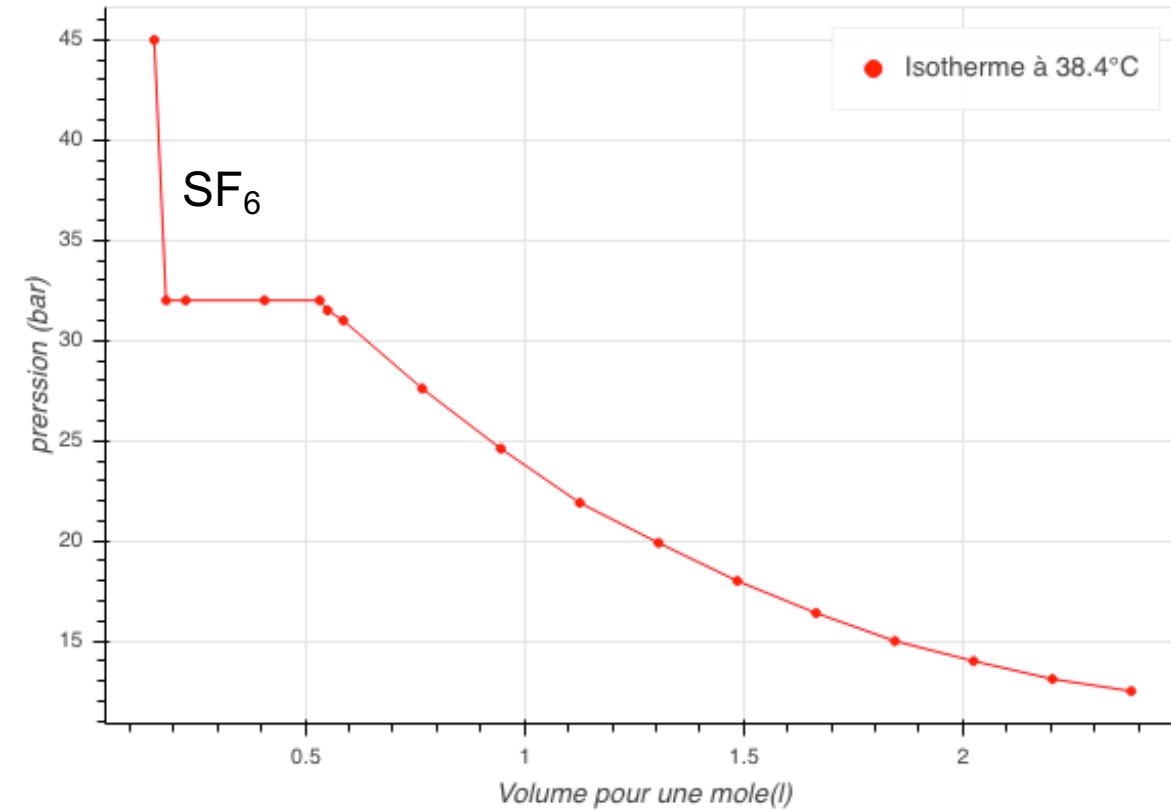
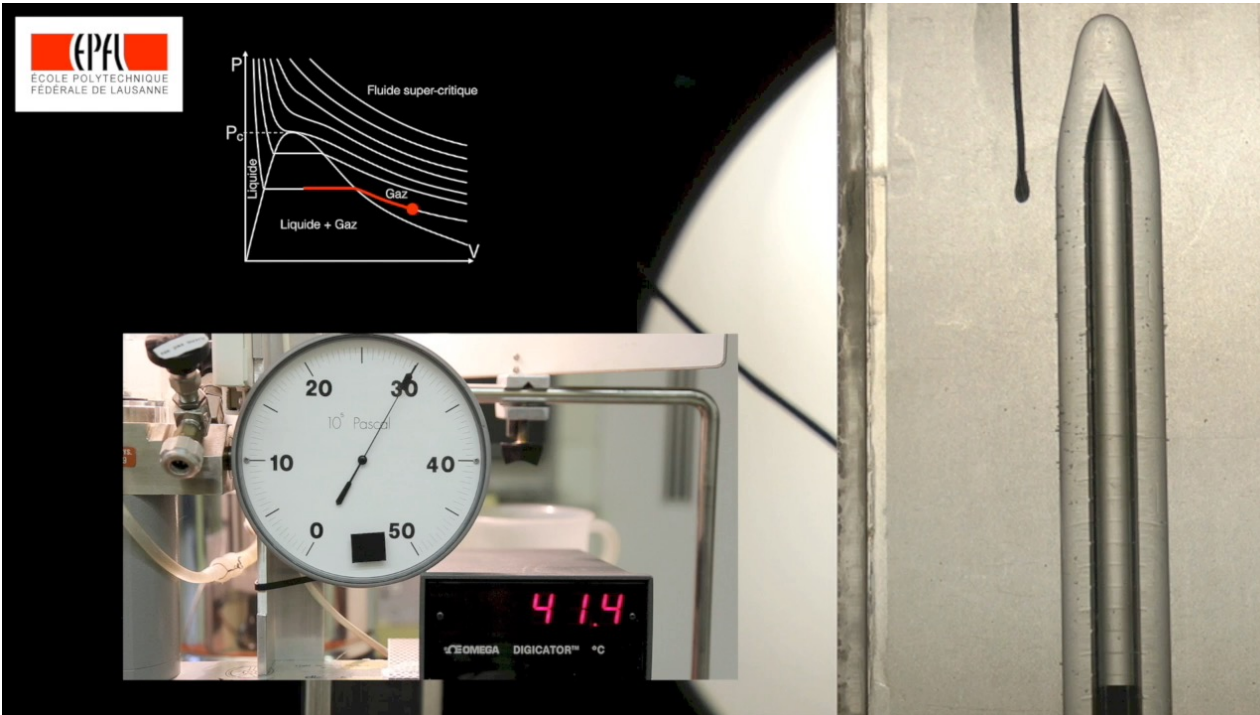
Gaz parfait



Fluide réel

- Si $T_2 > T_c$, le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux, mais la loi $p = f(V)$ s'écarte sensiblement de celle du gaz parfait.
- Si $T_1 < T_c$, on observe un début de *liquéfaction* du gaz pour $V = V_G$, $P = Cst$. La partie de gaz liquéfiée augmente progressivement si le volume diminue. Pour $V = V_L$, il n'y a plus que du *liquide* et la liquéfaction est totale.
- Si $T_1 = T_c$, le palier de liquéfaction horizontal se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale caractérisé par les valeurs (p_c, V_c, T_c) : le point critique.





1

Phénoménologie dans des gaz et fluides réels

2

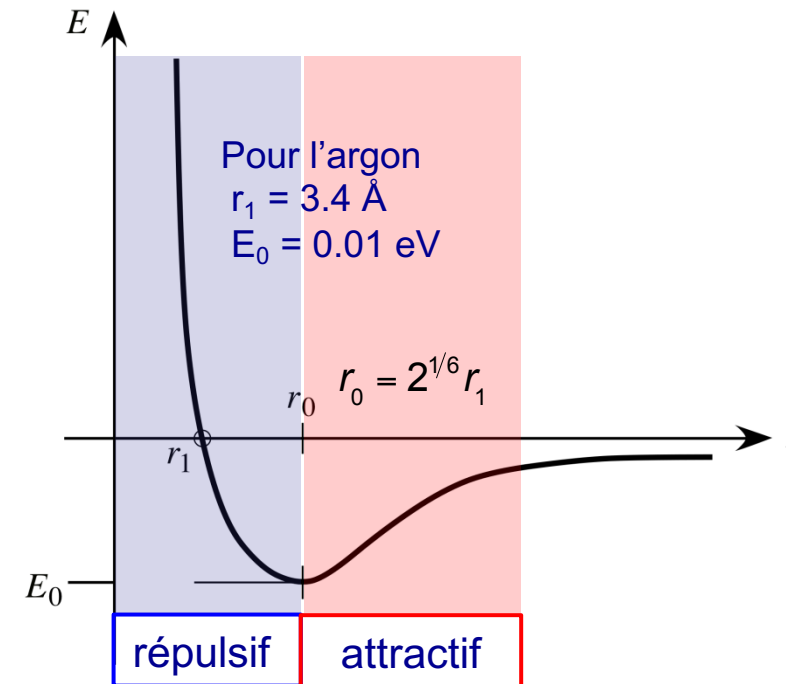
*Un exemple d'équation d'état de fluide réel :
Le gaz de Van der Waals*

- Dans la plupart des cas, il y a des interactions entre molécules, appelées forces de Van der Waals (VdW). Ces interactions sont responsables de la liquéfaction à basse température ou à haute pression
- Les forces d'interaction dérivent d'un potentiel (dit de Lennard-Jones) qui a la forme suivante (r , distance entre deux molécules) :

$$E(r) = 4E_0 \left(\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right)$$

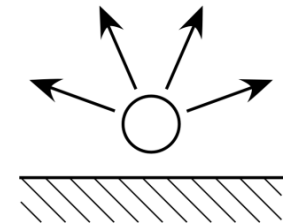
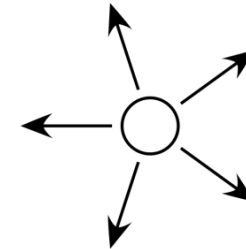


Johannes van der Waals
1837-1923



L'équation d'état décrivant un gaz réel comprend deux termes correctifs :

1. **Un terme de volume** : Pour $r < r_0$, le potentiel de Lennard-Jones est *répulsif* comme si elles avaient un volume fini inaccessibles aux autres molécules. Le volume accessible pour l'ensemble des molécules est alors *plus faible* et s'écrit $(V - nb)$ avec n le nombre de moles.
2. **Un terme de pression** : $r > r_0$, le potentiel de Lennard-Jones est *attractif*. La pression réelle dans le gaz est *plus grande* que celle mesurée par la paroi. La pression sur la paroi est moindre en raison de l'attraction exercée par les autres molécules du côté de l'enceinte. La pression interne s'écrit $(p + a(n/V)^2)$.
3. **Pour un gaz très dilué** : $r \rightarrow \infty$, le potentiel de Lennard-Jones est constant, il n'y a plus d'effet. Le gaz se comporte alors un gaz parfait. L'équation d'état de VdW \rightarrow gaz parfait quand $n/V \rightarrow 0$.



Loi des gaz réels de Van der Waals (équation d'état de VdW)

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{pour } n \text{ moles}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_{mol}^2} \right) (V_{mol} - b) = RT \quad V_{mol} = \frac{V}{n}$$

NB : contrairement à ce que l'on trouve dans beaucoup de livres, il n'y a pas lien entre les coefficients a et b de l'équation d'état de Van der Waals et les paramètres r_1 et E_0 du potentiel de Lennard-Jones. En fait le potentiel originel imaginé par Van der Waals est un simple un potentiel attractif jusqu'à une distance finie, d , et infini pour $r < d$, donc une boule de diamètre inférieur à d rigidement inaccessible aux autres particules.

Du potentiel attractif on en déduit un terme supplémentaire à l'énergie interne, U , d'un gaz parfait (définie au chapitres 4 et 7) : $U = U_{GP} - an^2/V$

Ce qui permet d'en déduire la nouvelle forme de l'équation d'état (chapitre 14).

Ensuite le terme en b pour le covolume est ajouté de manière phénoménologique.

Le gaz parfait et son équation d'état

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

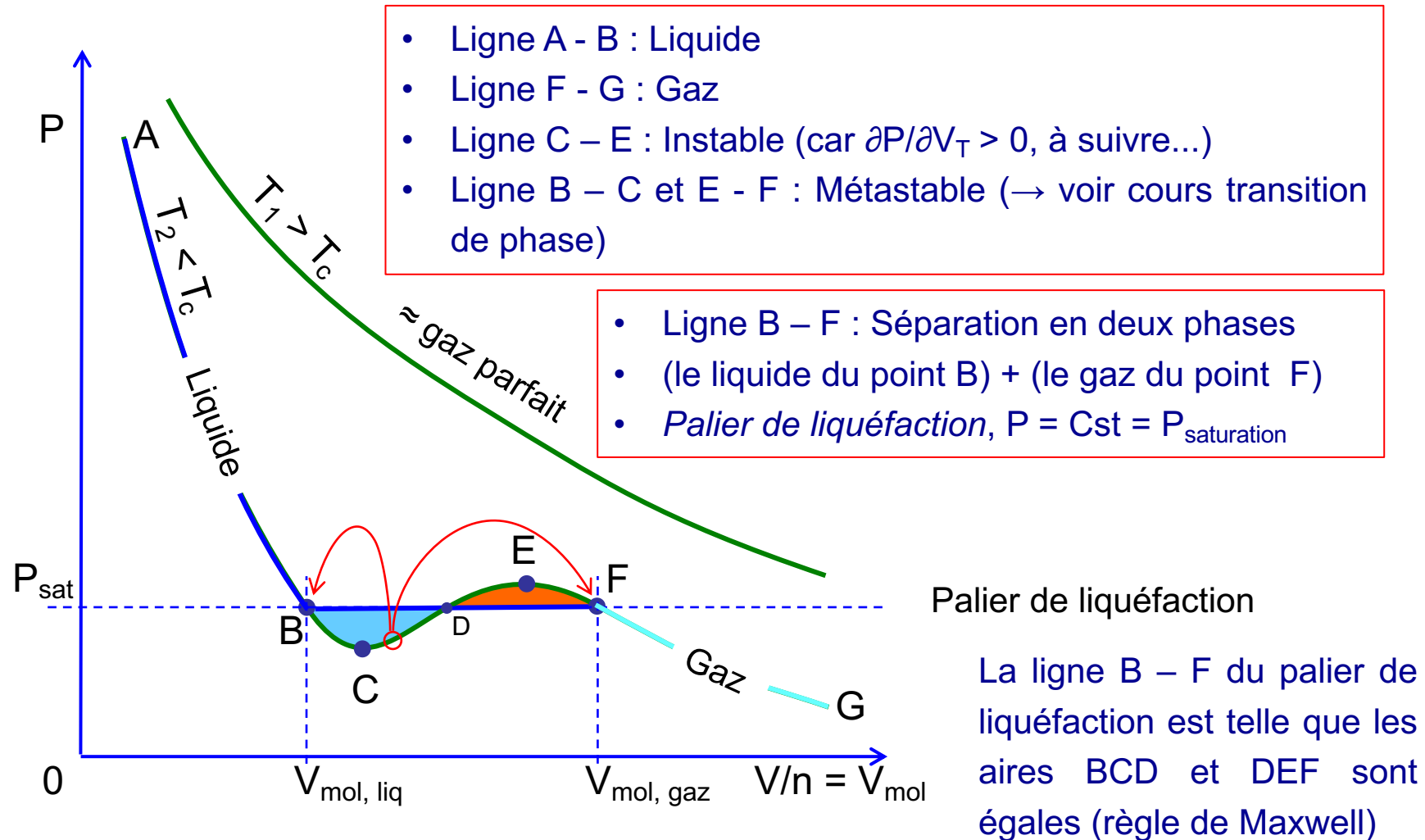
Le fluide de Van der Waals

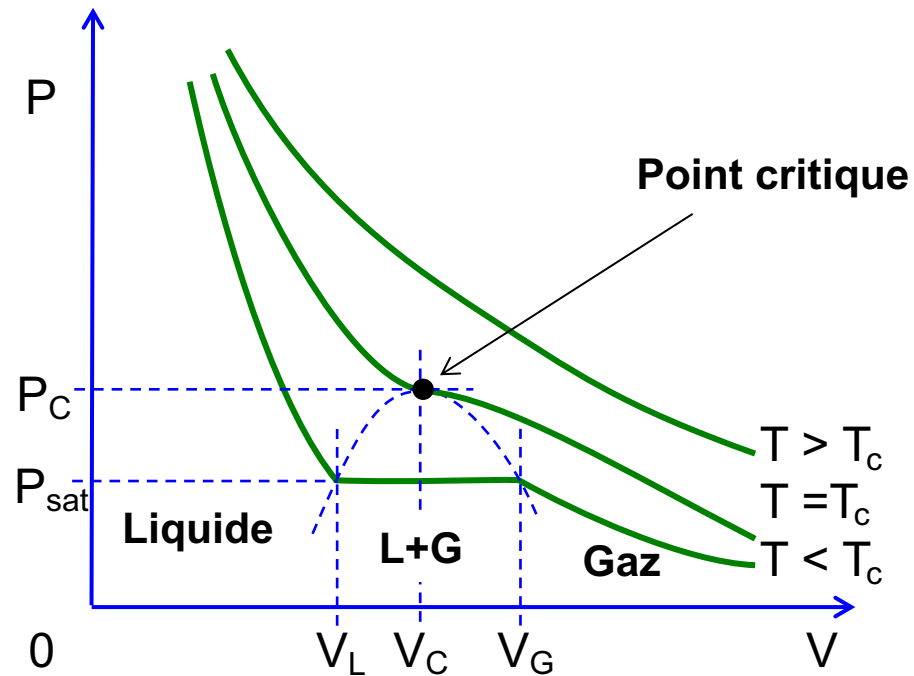
Equation d'état de Van der Waals

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

$$p = \frac{RT}{V_{mol} - b} - \frac{a}{V_{mol}^2}$$

Loi des gaz réels de Van der Waals (équation d'état de VdW)





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

Suggestion d'exercice : montrer que pour un fluide de VdW :

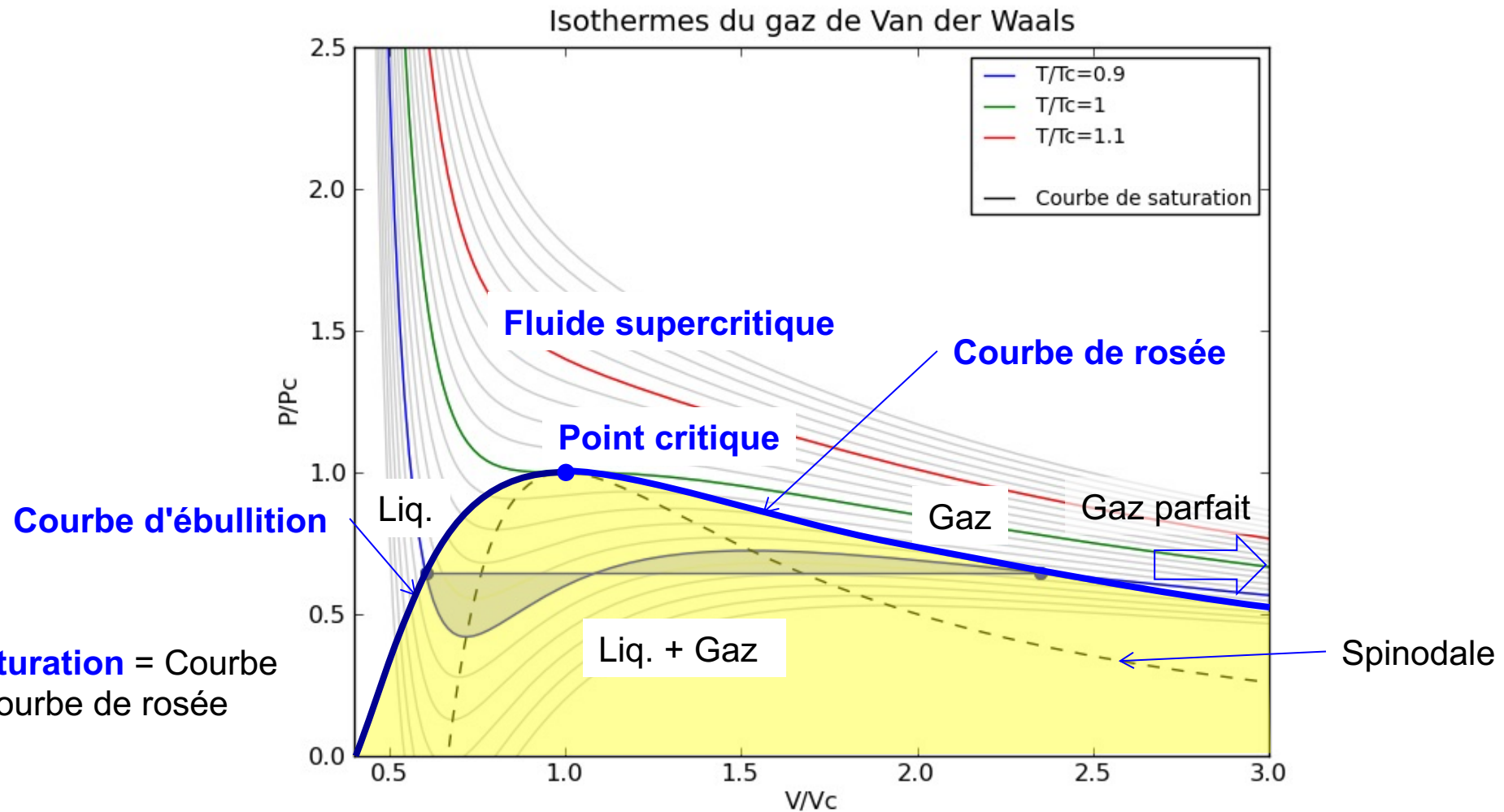
$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Unités réduites $p_R = \frac{P}{P_c} \quad T_R = \frac{T}{T_c} \quad V_R = \frac{V}{V_c} \quad \left(p_R + \frac{3}{V_R^2} \right) (3V_R - 1) = 8T_R$

Exemple pour SF_6 :

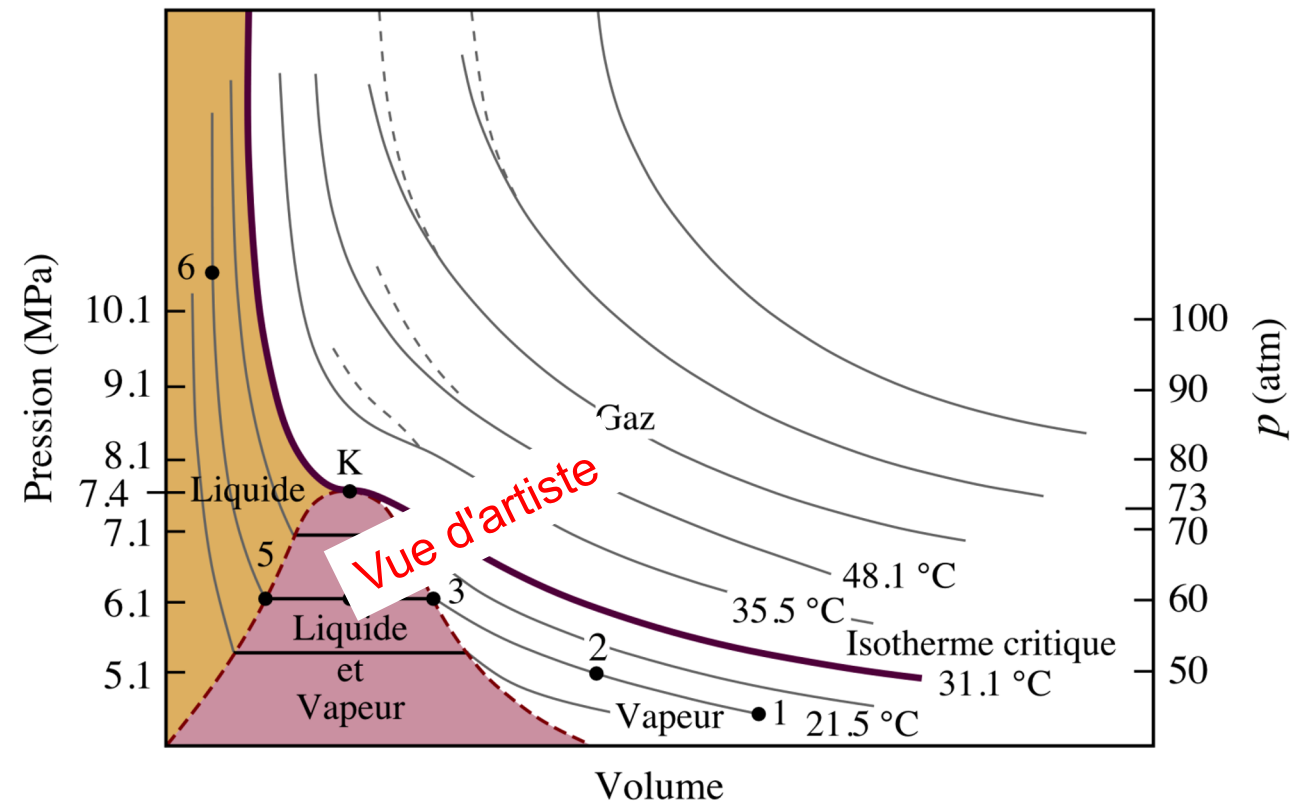
$$T_c = 45,57^\circ \text{ C}$$

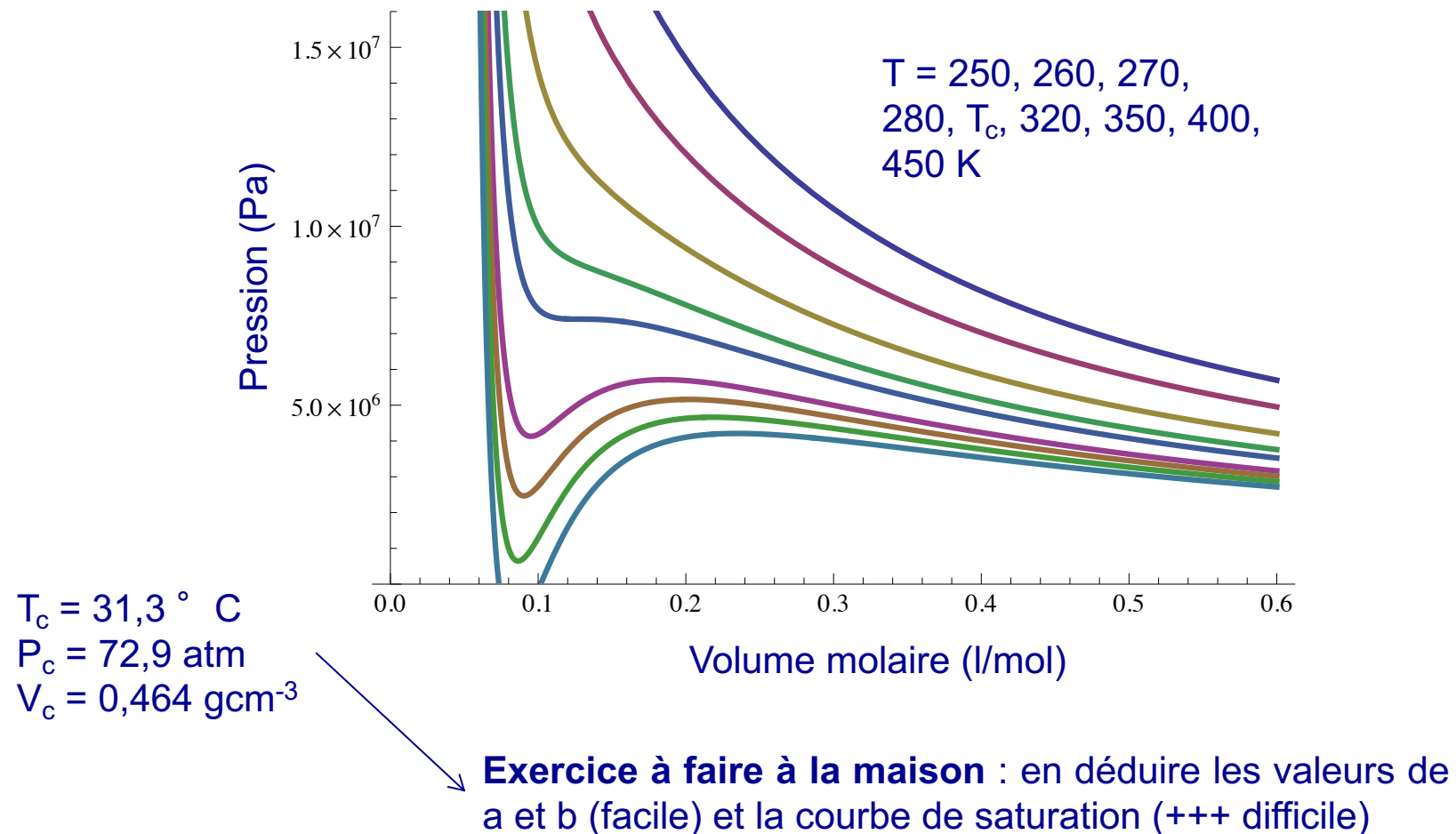
$$P_c = 3,755 \text{ MPa} = 37,55 \text{ bar}$$



$$p_R = \frac{P}{P_C} \quad T_R = \frac{T}{T_C} \quad V_R = \frac{V}{V_C} \quad \left(p_R + \frac{3}{V_R^2} \right) (3V_R - 1) = 8T_R$$

Source : wikipedia

Equation d'état de VdW dans un diagramme $p - V$: cas du CO_2 

Equation d'état de VdW dans un diagramme $p - V$: cas du CO_2 

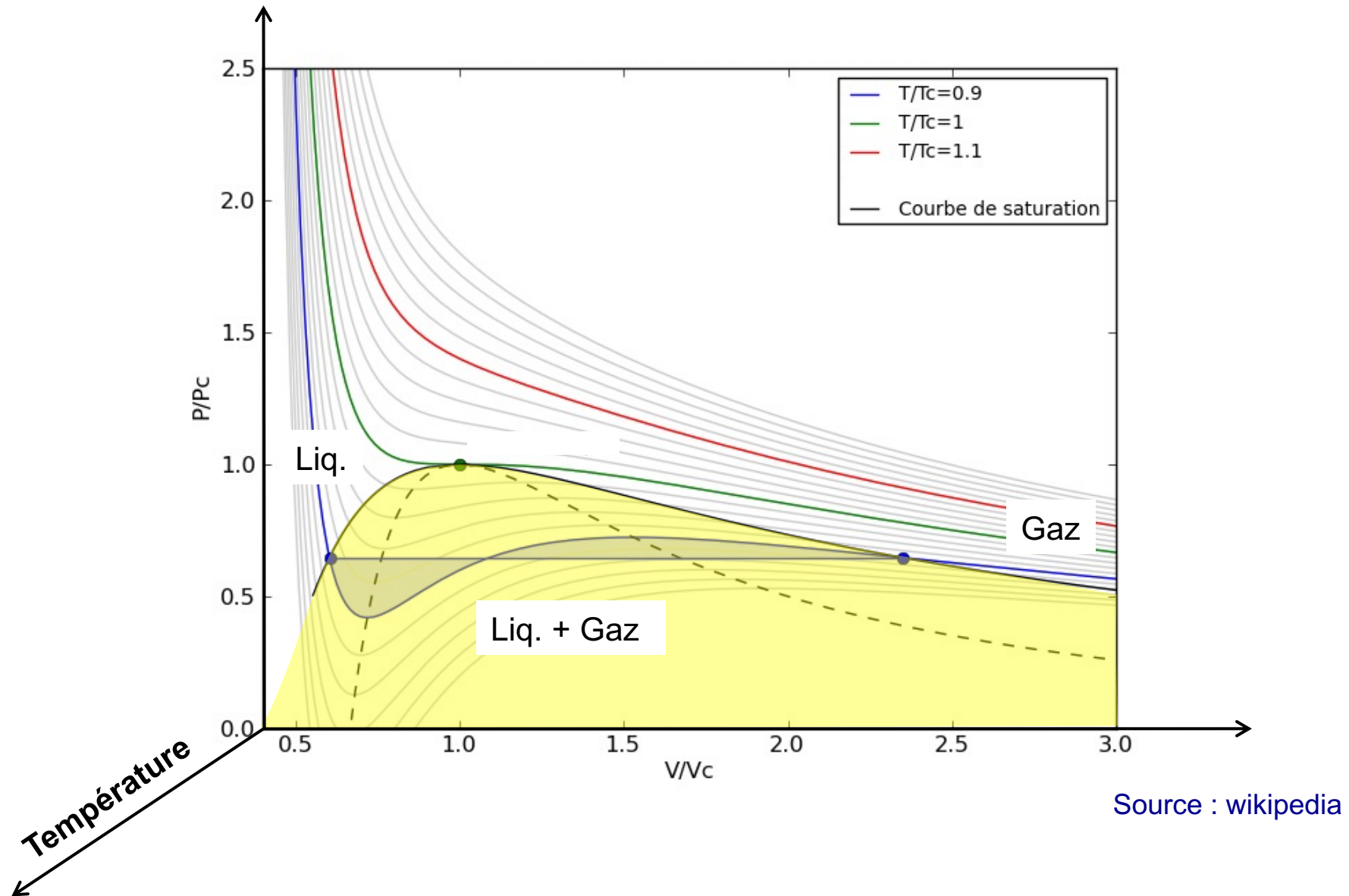
Coefficients de Van der Waals (a et b)

Gaz	m _{mol.}	a Pa m ⁶ molecule ⁻²	b m ³ molecule ⁻¹
Monatomiques			
He	4	0,0095 × 10 ⁻⁴⁸	3,936 × 10 ⁻²⁹
Ar	40	0,3729 × 10 ⁻⁴⁸	5,345 × 10 ⁻²⁹
Xe	131	1,1718 × 10 ⁻⁴⁸	8,477 × 10 ⁻²⁹
Hg	201	2,2612 × 10 ⁻⁴⁸	2,816 × 10 ⁻²⁹
Diatomiques			
H ₂	2	0,0683 × 10 ⁻⁴⁸	4,419 × 10 ⁻²⁹
O ₂	32	0,3800 × 10 ⁻⁴⁸	5,286 × 10 ⁻²⁹
Cl ₂	70	1,8142 × 10 ⁻⁴⁸	9,336 × 10 ⁻²⁹
Triatomiques			
N ₂ O	44	1,0567 × 10 ⁻⁴⁸	7,331 × 10 ⁻²⁹
NO ₂	46	1,4764 × 10 ⁻⁴⁸	7,346 × 10 ⁻²⁹
H ₂ O	18	1,5267 × 10 ⁻⁴⁸	5,063 × 10 ⁻²⁹
Polyatomiques			
CH ₄	16	0,6295 × 10 ⁻⁴⁸	7,104 × 10 ⁻²⁹
NH ₃	17	1,1650 × 10 ⁻⁴⁸	6,156 × 10 ⁻²⁹
CCl ₄	152	5,6828 × 10 ⁻⁴⁸	22,966 × 10 ⁻²⁹

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

- Attention aux unités de a et b par molécule ou bien par mole
- L'hélium, l'hydrogène ou l'eau ne suivent que imparfaitement l'équation d'état de Van der Waals
- Le gaz se comporte d'autant plus comme un gaz parfait que a et b → 0
- Le gaz est d'autant plus difficile à liquéfier que a, b, a/b et a/b² sont petits

- 1 *Phénoménologie dans des gaz et fluides réels*
- 2 *Un exemple d'équation d'état de fluide réel :
Le gaz de Van der Waals*



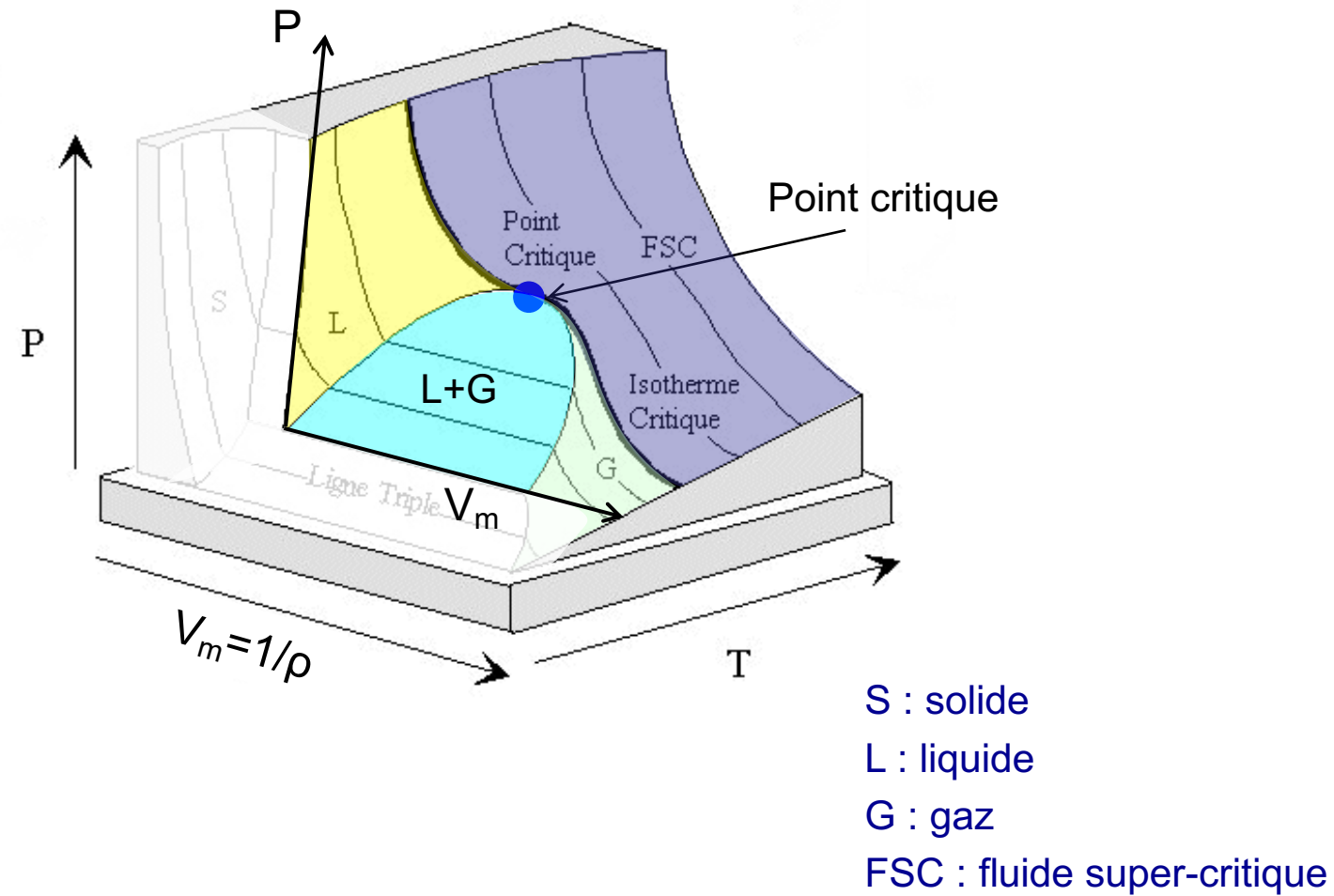


Image : www.lmm.jussieu.fr/~carles/Liens/Supercritique/Supercritique.html

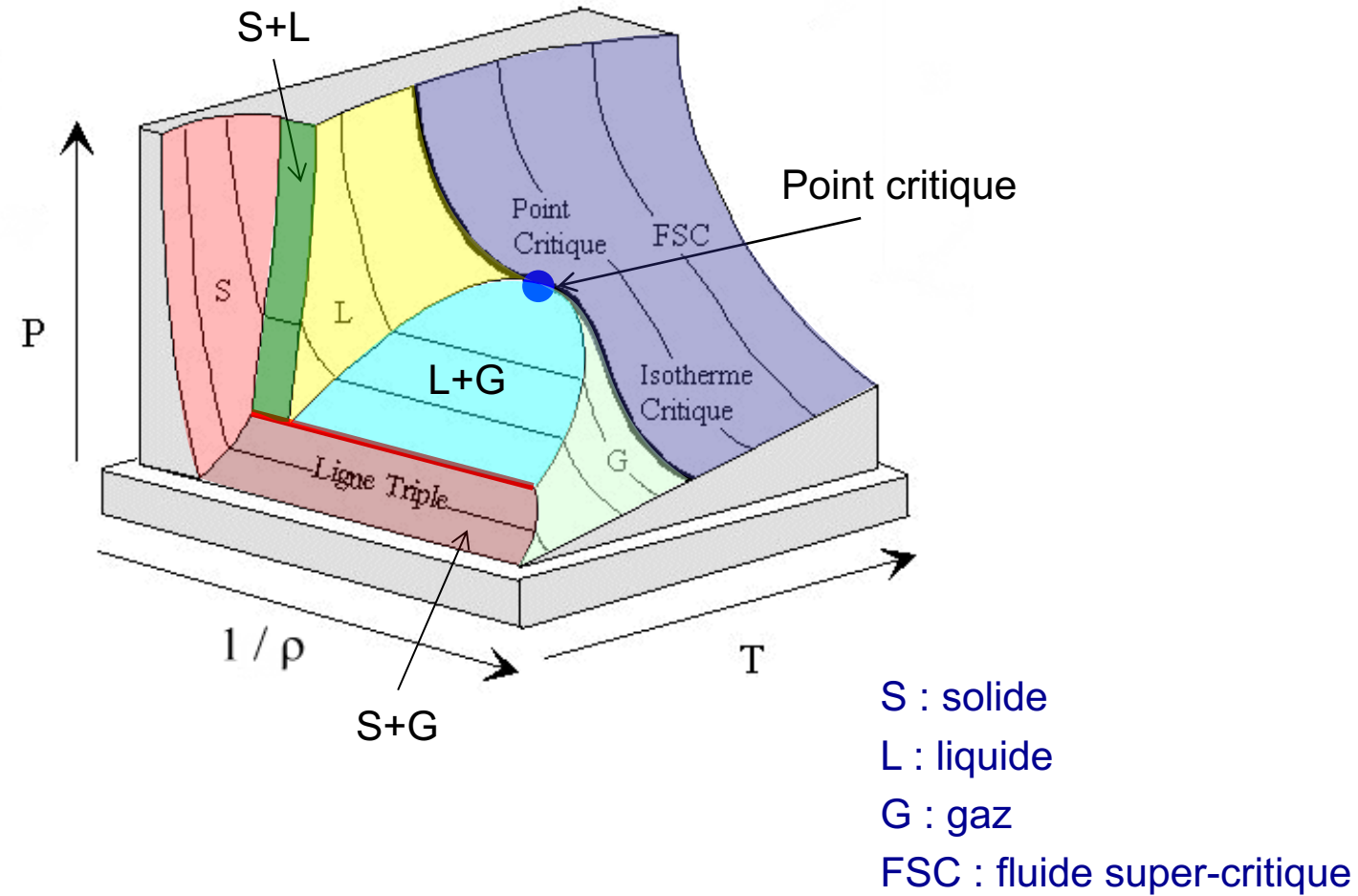
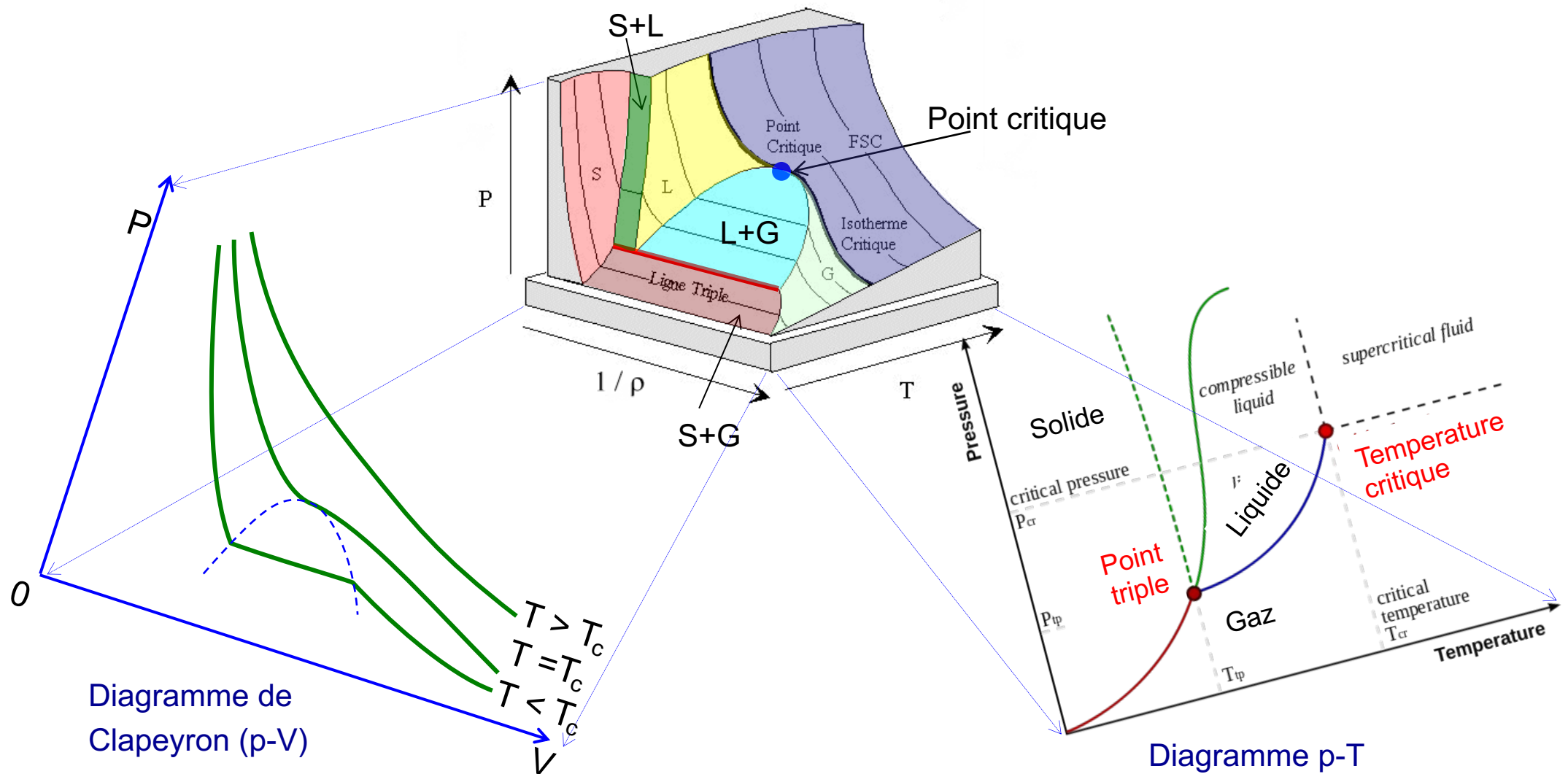
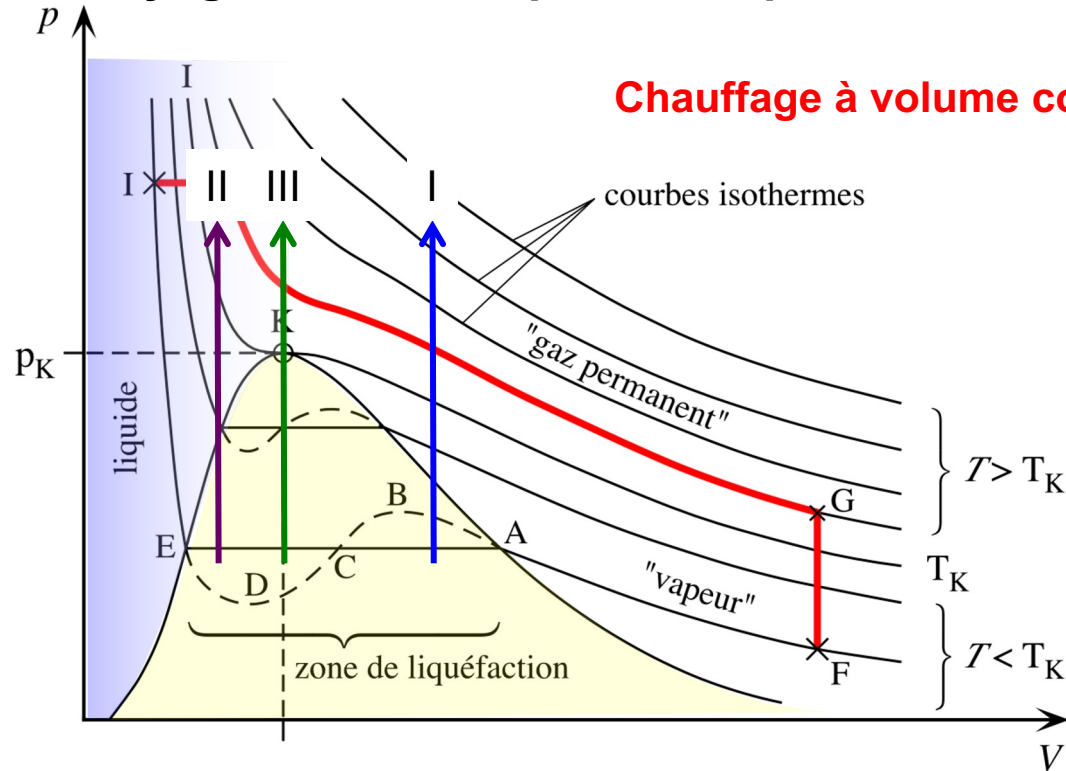


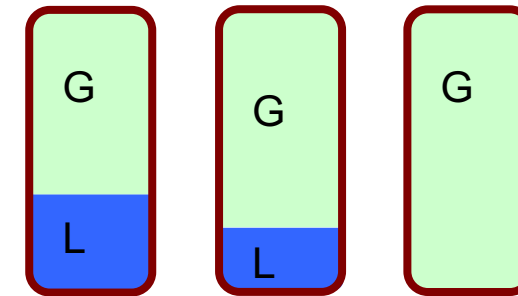
Image : www.lmm.jussieu.fr/~carles/Liens/Supercritique/Supercritique.html



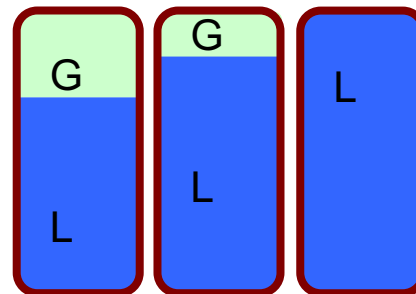
Voyages autour du point critique



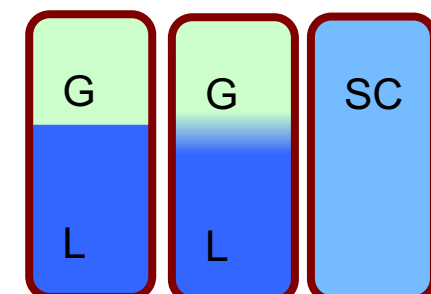
- Cas I** : la fraction de liquide diminue jusqu'à disparition, comportement "usuel".



- Cas II** : la fraction de liquide *augmente* jusqu'à disparition de la phase gazeuse !



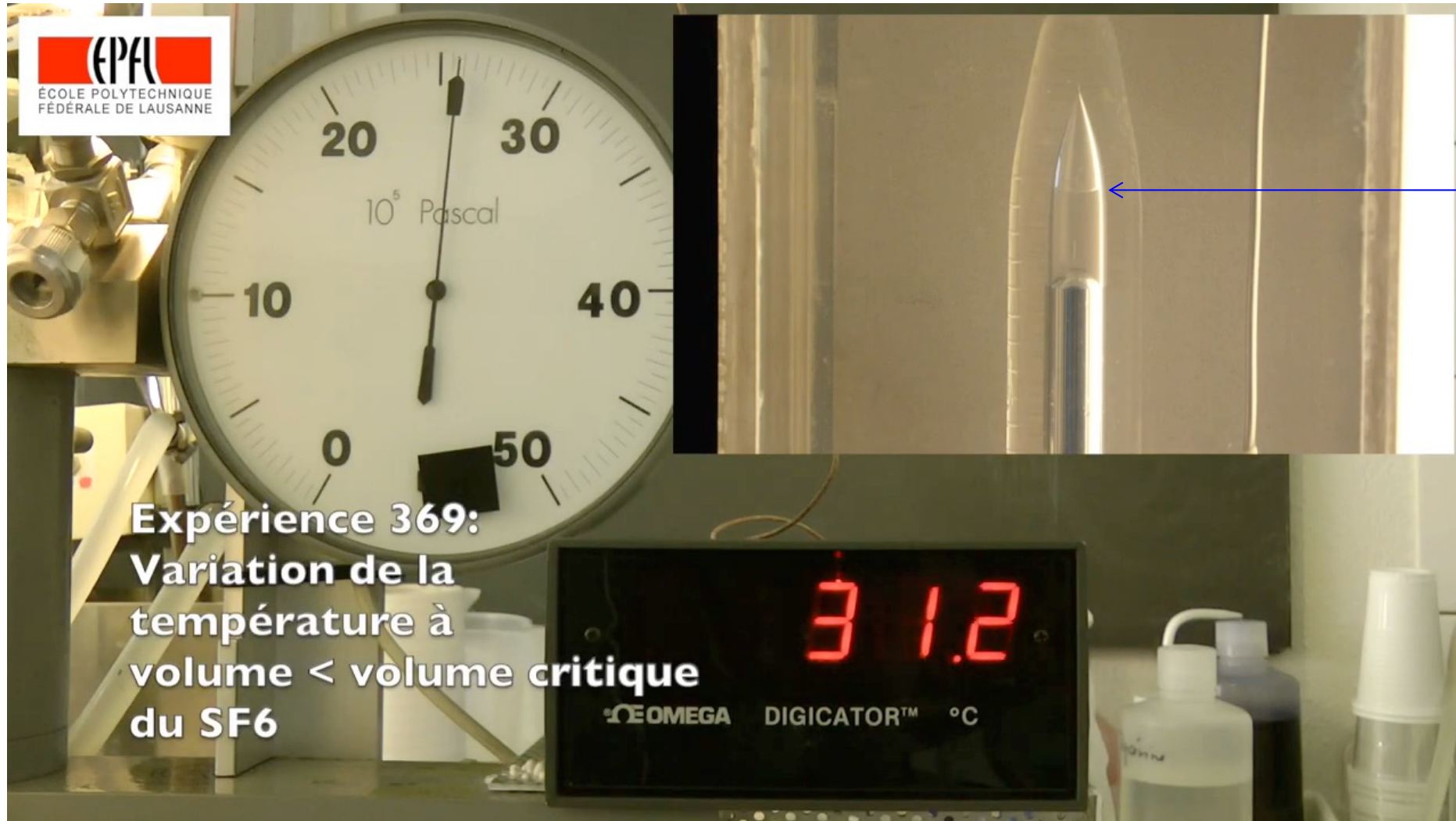
- Cas III** : l'interface liquide/gaz ne bouge pas et disparaît à la température critique !



Voyages autour du point critique



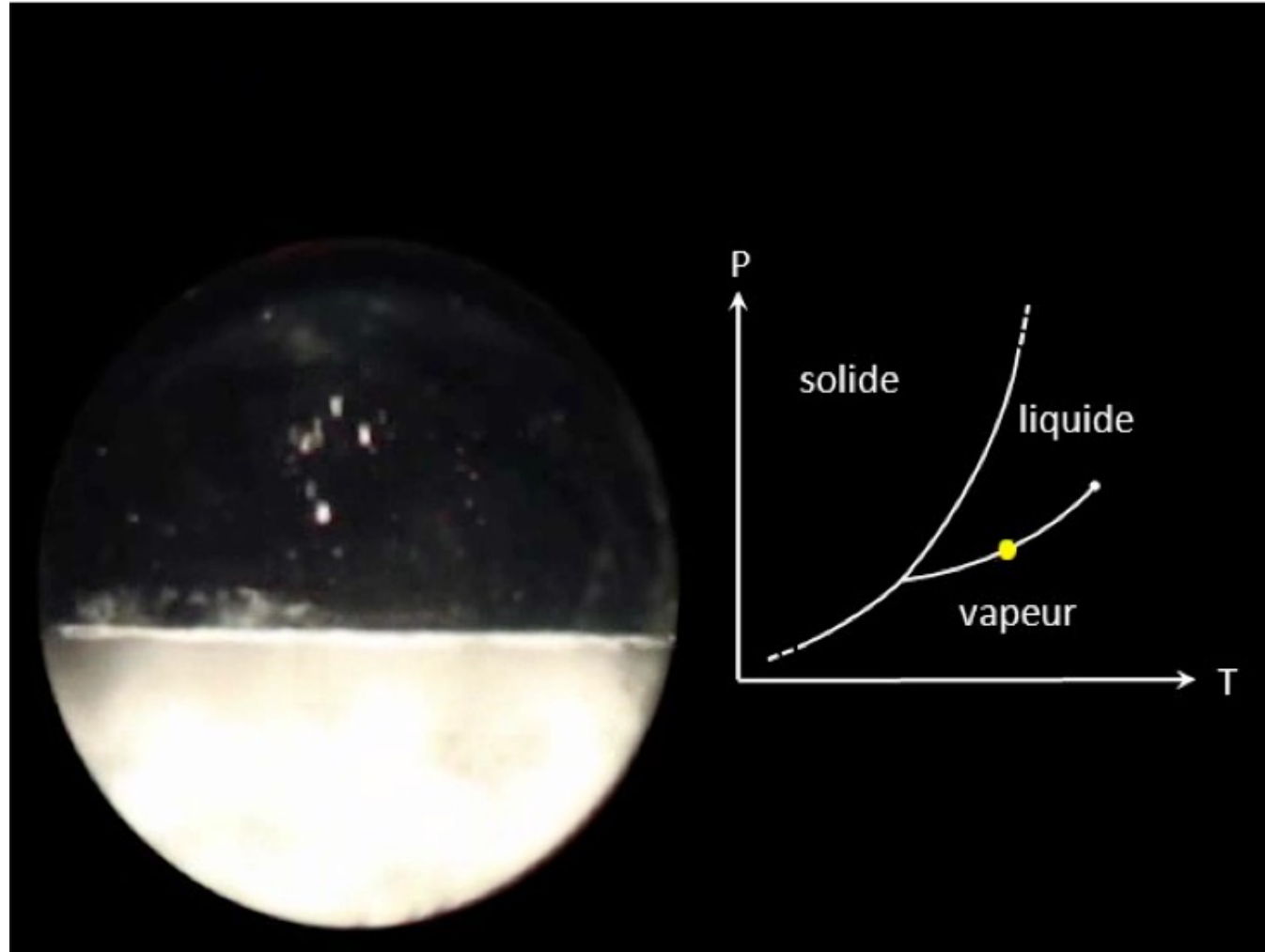
Voyages autour du point critique



Voyages autour du point critique

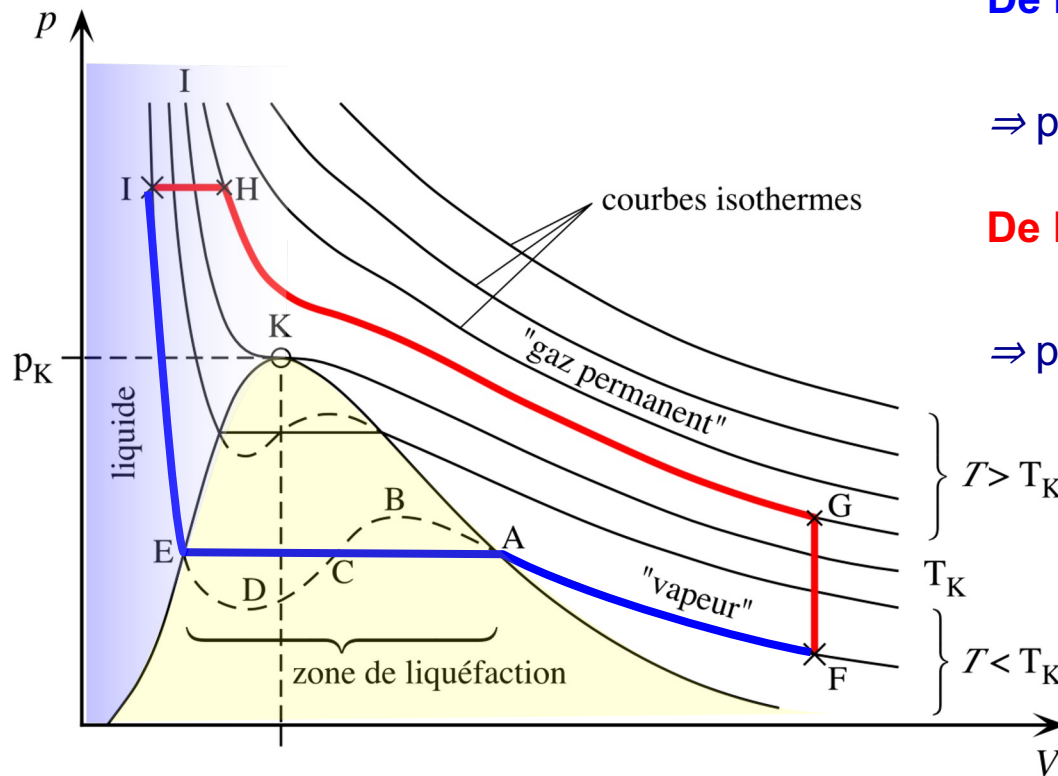


Voyages autour du point critique



Université Joseph Fourier, Grenoble <http://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdC2E>

Voyages autour du point critique



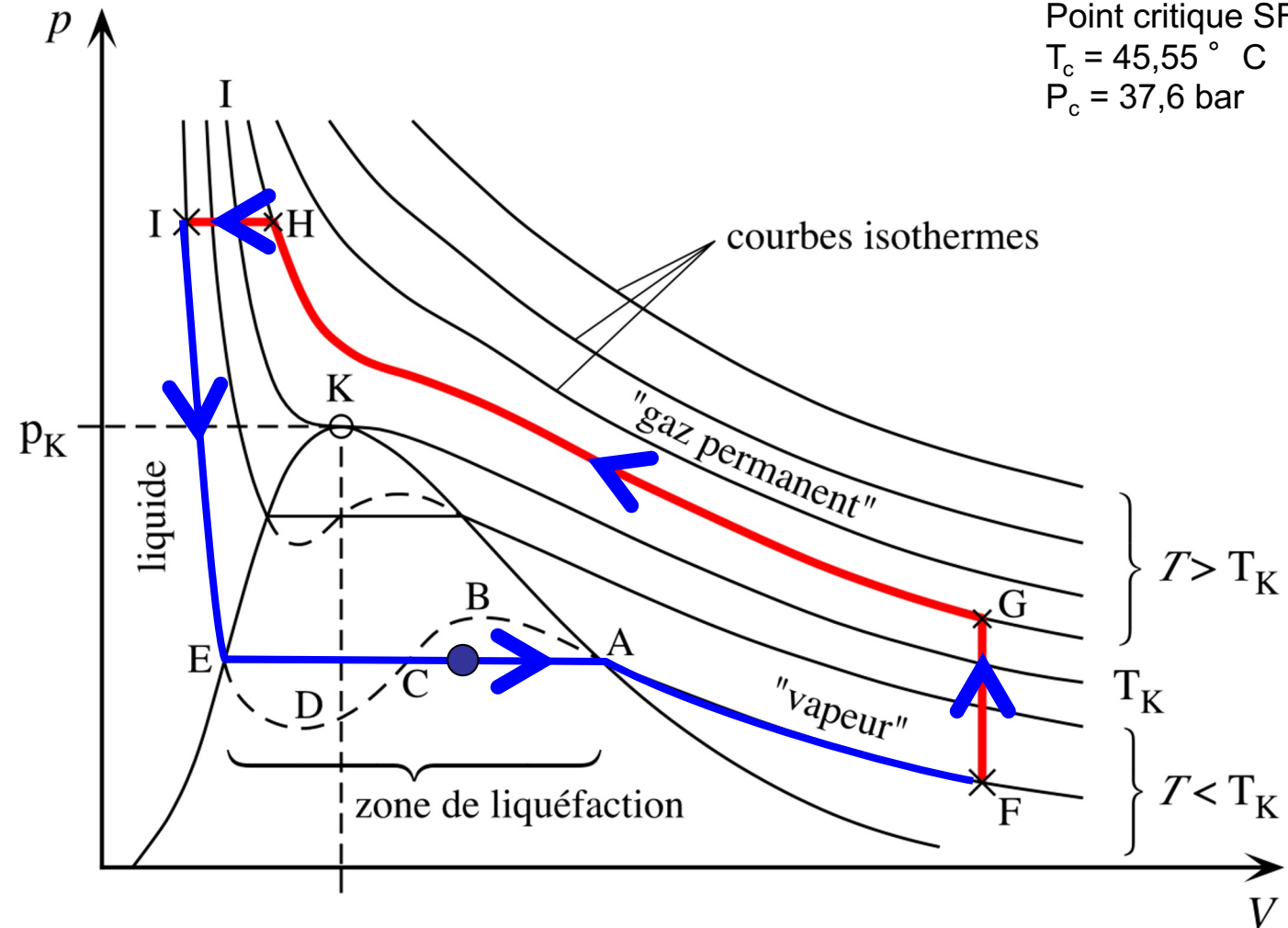
De F à I en passant par A et E

⇒ pallier de liquéfaction

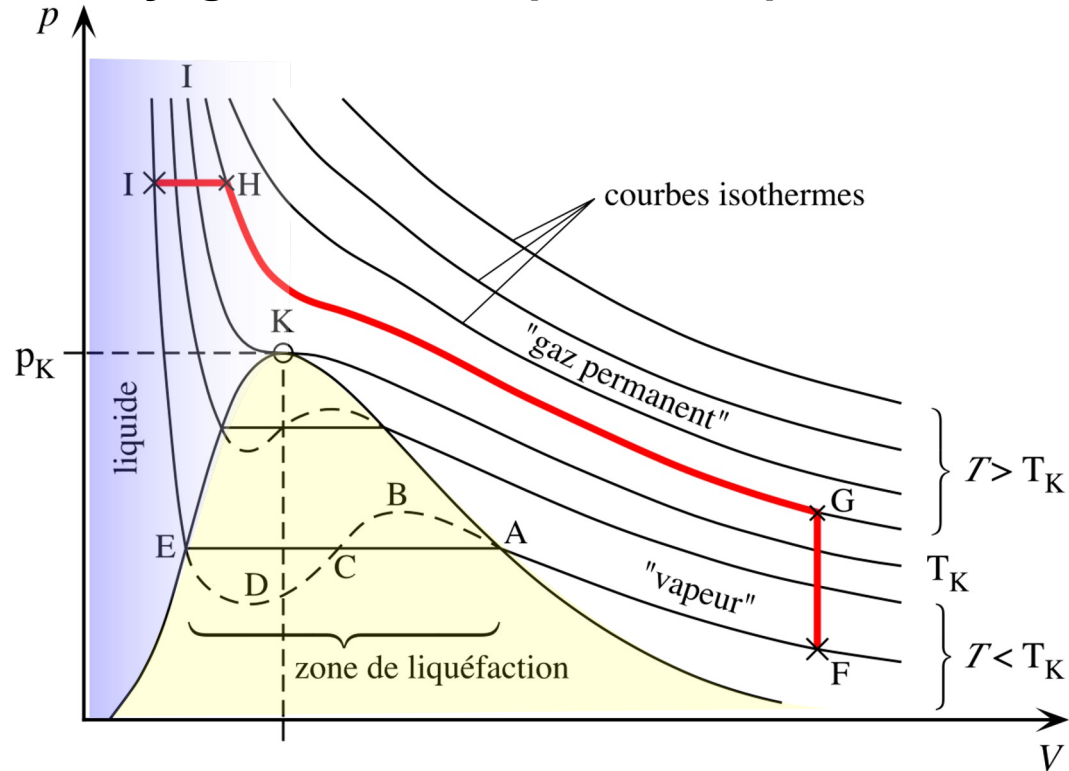
De F à I en passant par G et H

⇒ passe de façon continue de gaz à liquide

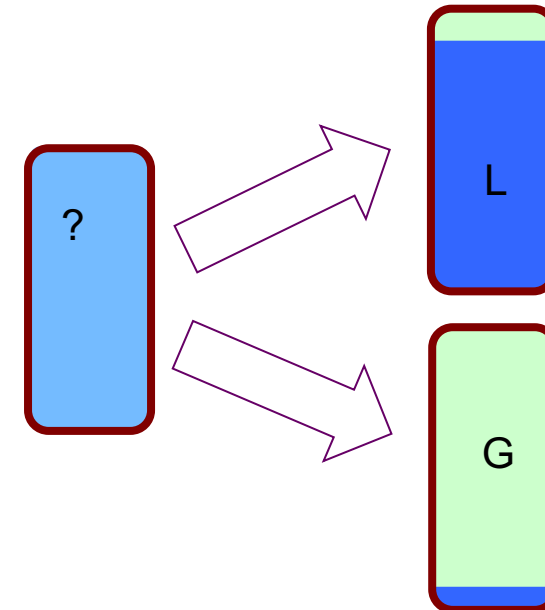
Point critique SF₆ :
T_c = 45,55 ° C
P_c = 37,6 bar



Voyages autour du point critique



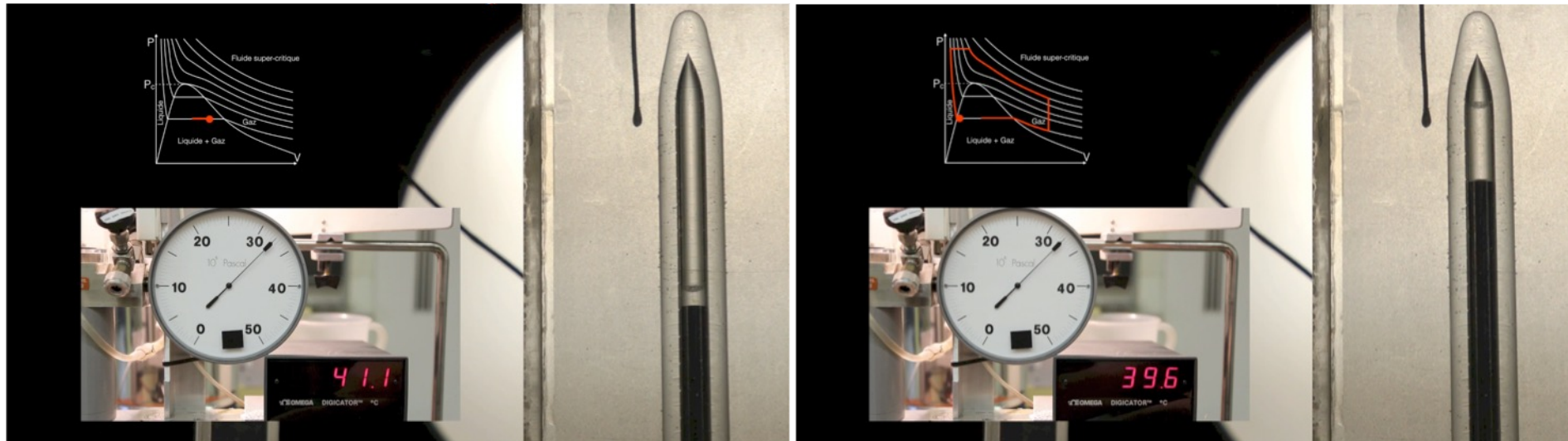
Question : à $T < T_c$. Pour un certain volume, on observe une seule phase, comment savoir si c'est un liquide ou un gaz ?



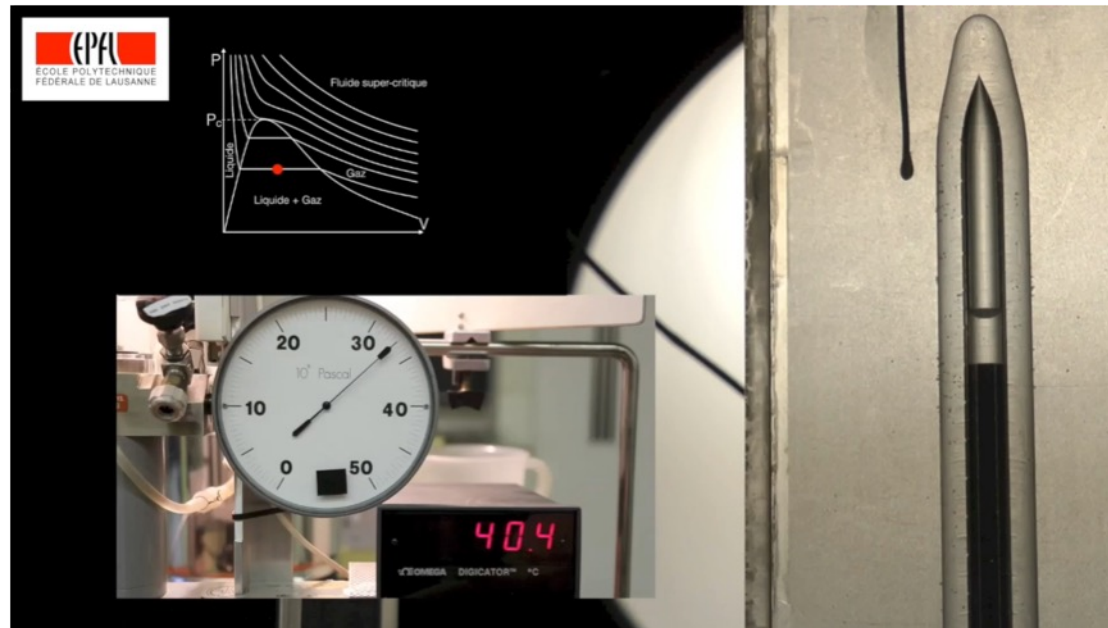
A faisant varier le volume :

- Si une seconde phase apparaît en haut, on avait un liquide, et fluide difficilement compressible.
- Si une seconde phase apparaît en bas, on avait un gaz, et fluide facilement compressible.

Voyages autour du point critique

Gaz \rightarrow liquidewww.youtube.com/watch?v=8v0NnmkECBILiquide \rightarrow gazwww.youtube.com/watch?v=GSIGTyg4MB4Canal youtube expériences auditoire EPFL : <http://www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg/feed>

Voyages autour du point critique



www.youtube.com/watch?v=jMfDBOg8ibY

Point critique SF₆ :
 $T_c = 45,55^\circ \text{ C}$
 $P_c = 37,6 \text{ bar}$

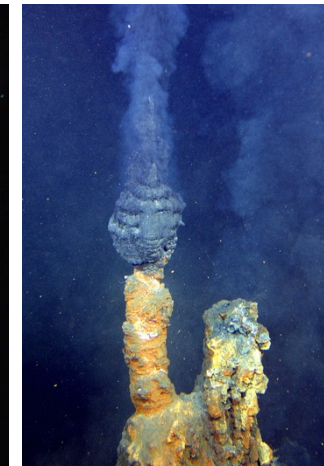
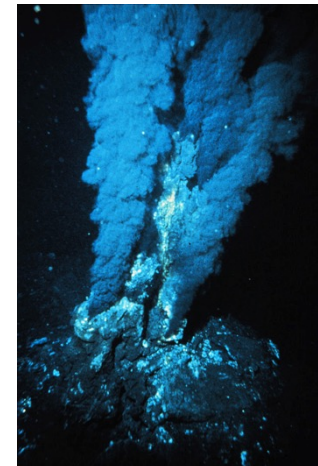
Exemples de fluides supercritiques dans la nature et d'utilisations de fluides supercritiques

- **Café décaféiné, extraction de la caféine du café**
 - On utilise du dioxyde de carbone supercritique qui est un excellent solvant pour la caféine. Le CO_2 est forcé à passer au travers des grains de café à $T > 31,1^\circ \text{C}$ et $P > 73 \text{ atm}$. Il a les propriétés d'un gaz et peut pénétrer profondément dans les grains de café, mais également celles d'un liquide qui dissout 97-99 % de la caféine.
 - Le CO_2 chargé de caféine passe ensuite au travers d'un jet d'eau sous haute pression pour en retirer la caféine qui est ensuite extraite.
- Le CO_2 supercritique est aussi utilisé dans l'agroalimentaire pour extraire des arômes et des parfums.
- C'est sous sa forme supercritique que l'on envisage le stockage géologique du dioxyde de carbone.



Exemples de fluides supercritiques dans la nature et d'utilisations de fluides supercritiques

- **Astrophysique**
 - L'atmosphère de certaines planètes est probablement dans un état de fluide supercritique. Par exemple Jupiter, Saturne (H_2) ou Vénus (CO_2 , $460^\circ C$, 90 bar).
- **Eau supercritique ($374^\circ C$, 218 bar)**
 - Certaines cheminées hydrothermales des dorsales océaniques.
 - L'eau supercritique a des propriétés chimiques très particulières :
 - Solvant pour les composés organiques uniquement
 - L' O_2 y est soluble en grande quantité et en fait un puissant oxydant

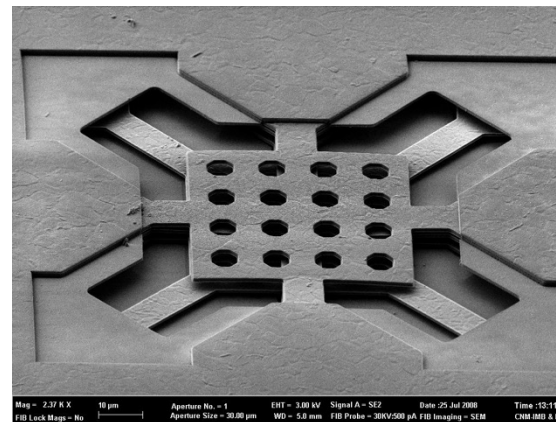
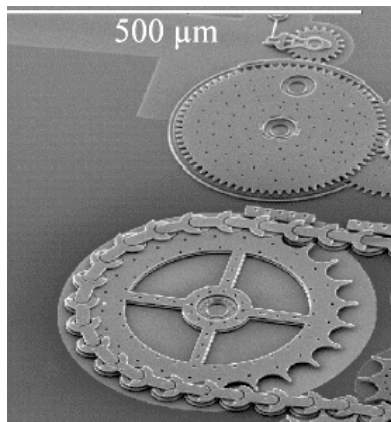
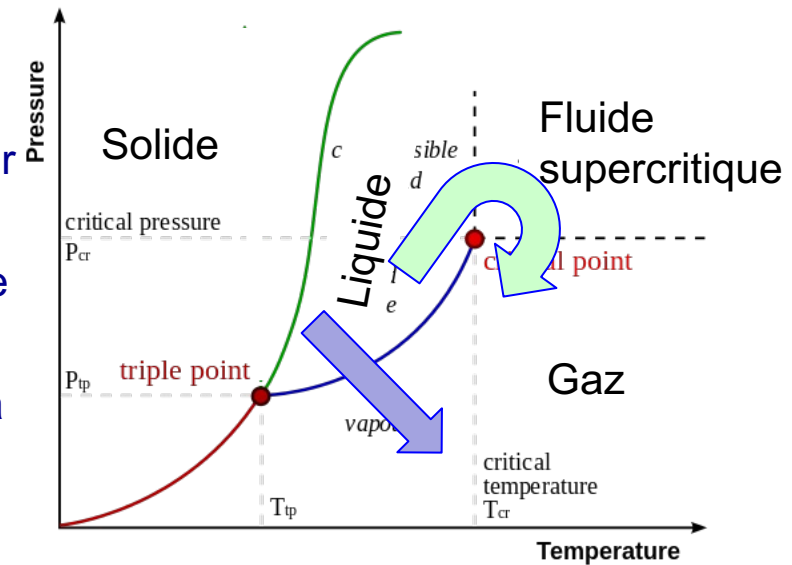


Exemples de fluides supercritiques dans la nature et d'utilisations de fluides supercritiques

- Séchage supercritique

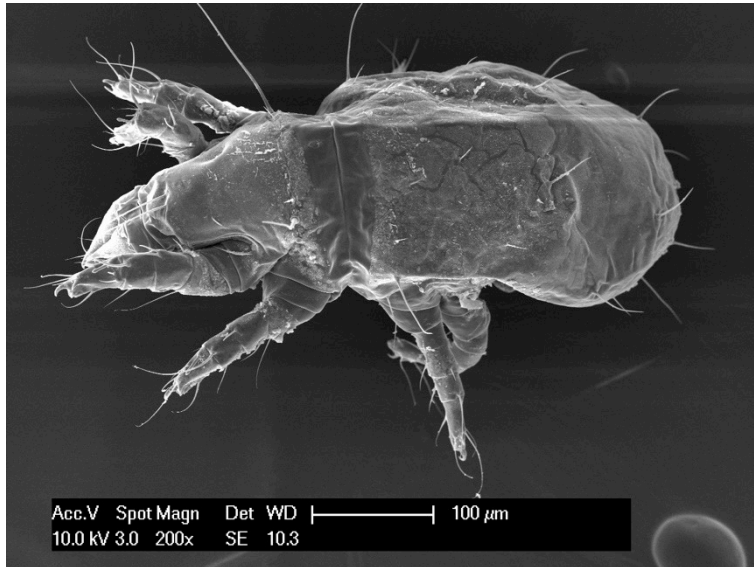
Séchage d'un petit objet sans risque de l'endommager

- Technologie microélectronique, microsystème électromécanique
- Préparation d'échantillons biologiques pour la microscopie électronique à balayage

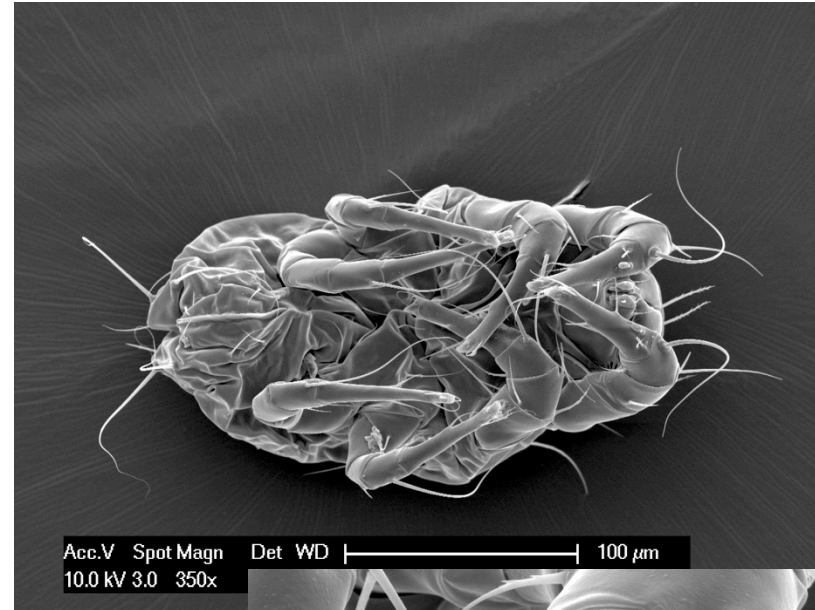


- CO_2 (point critique à 304,25 K (31,1 ° C) et 7,39 Mpa)
- Certains Fréons (≈ 300 K, 3,5 à 4 MPa)
- N_2O (protoxyde d'azote) $\approx \text{CO}_2$ et oxydant puissant
- H_2O peu pratique $T_c = 647$ K (374 ° C)

- Séchage supercritique



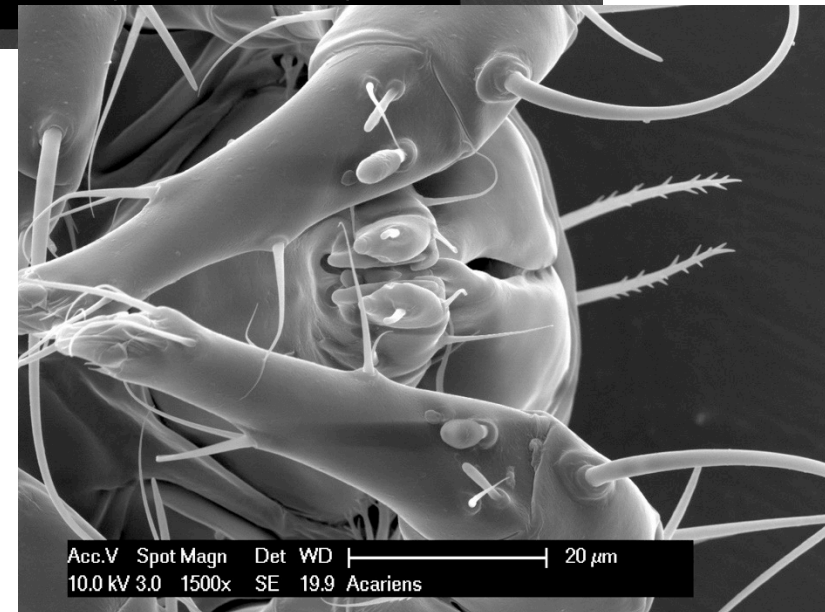
Sans



Avec



Acariens du fromage
(Tyroglyphus siro)
(images CIME, EPFL, D. Laub, M. Croisier)



- 1 *Fluides réels*
- 2 *Transition de phase liquide / gaz*
- 3 *Palier de liquéfaction*
- 4 *Pression de vapeur saturante*
- 5 *Fluide supercritique*
- 6 *Equation d'état du fluide
Van der Waals*

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

Expériences auditoires EPFL : auditoires-physique.epfl.ch

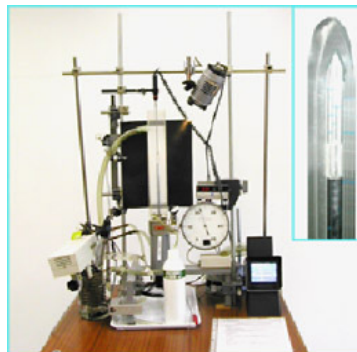
Chaine YouTube : www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg



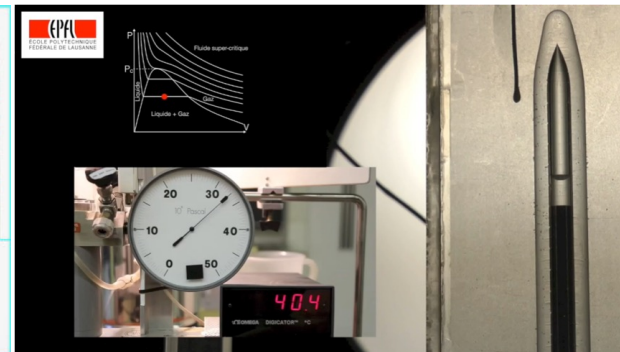
Pression de vapeur



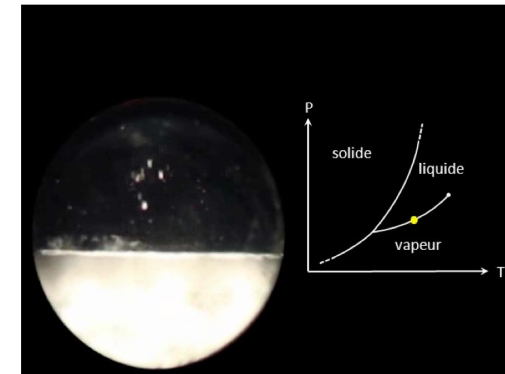
Surfaces P,V,T



Palier de liquéfaction



Tour du point critique



Point critique